REAKTIONEN VON CN-RADIKALEN IM SCHWINGUNGSGRUNDZUSTAND UND IN ANGEREGTEN SCHWINGUNGSZUSTÄNDEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Helmut Schacke
aus Chemnitz

Göttingen 1974

REAKTIONEN VON CN-RADIKALEN IM SCHWINGUNGSGRUNDZUSTAND UND IN ANGEREGTEN SCHWINGUNGSZUSTÄNDEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von

Helmut Schacke

aus Chemnitz

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent Prof. Dr. H.Gg. Wagner

Korreferent Prof. Dr. G. von Minnigerode

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Februar 1974

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. H.Gg. Wagner und Herrn Professor Dr. Dres. h.c. W. Jost danke ich sehr für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.
Für zahlreiche und fruchtbare Diskussionen und Vorschläge bin ich Herrn Dr. J. Wolfrum sehr zu Dank verpflichtet.
Herrn Dipl.-Phys. K.J. Schmatjko gebührt mein Dank für seine wertvolle Hilfe bei der Ausführung der Messungen und die freundliche Überlassung einiger Unterlagen.
Mein Dank gilt ferner den Angehörigen der Werkstätten unter Leitung der Herren W. Knorr, H. Nolte und K. Baumbach. Besonders danke ich hier Herrn K. Pape für die Unterstützung bei der Lösung apparativer Probleme.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0061

Inhaltsverzeichnis

		Seite:
I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.	Experimentelles	4
1.	Versuchsaufbau und Meßverfahren (prinzipiell)	4
2.	Experimentelle Einzelheiten	6
2.1.-4.	Apparative Einzelheiten (Photolyse- mit Strömungssystem, Analyseblitz, Optik, SEV)	6
2.5.	Spektroskopische Konzentrationsbestimmung	17
2.6.-7.	Ausführung der Messungen, Auswertung	21
III.	Erzeugung von CN-Radikalen im Schwingungsgrundzustand und in angeregten Schwingungszuständen	31
1.	Dissoziation von C_2N_2	31
2.	Anregung der Radikale durch "Optisches Pumpen", Besetzungszahlen	32
3.	Desaktivierung	36
IV.	Meßergebnisse und Diskussion	40
1.	Das System CN + H_2	40
1.1.	Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von CN (v = o) + H_2 Vergleich mit Halogenatomreaktionen	40
1.2.	Einfluß der Schwingungsenergie auf das Reaktionsverhalten	45
1.3.	Abschätzung des Relaxationsanteils gegenüber der Reaktion für die einzelnen Schwingungsniveaus	50
2.	Das System CN + CH_4	55
2.1.	Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von CN(v = o) + CH_4 Vergleich mit Halogen-Atomreaktionen	55
2.2.	Einfluß der Schwingungsenergie auf das Reaktionsverhalten	59

		Seite:
IV. 3.	Das System CN + C_2H_4	63
3.1.	Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von CN(v = 0) + C_2H_4	63
3.2.	Einfluß der Schwingungsenergie auf das Reaktionsverhalten	66
IV. 4.	Das System CN + C_2H_2	69
4.1.	Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von CN (v = 0) + C_2H_2	70
4.2.	Einfluß der Schwingungsenergie auf das Reaktionsverhalten Diskussion verschiedener Reaktionswege	72
IV. 5.	Das System CN + O_2	73
5.1.	Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von CN (v = 0) + O_2	73
5.2.	Einfluß von Schwingungsenergie auf das Reaktionsverhalten Qualitative Interpretation der Ergebnisse mit Hilfe eines statistischen Modells	75
IV. 6.	Das System CN + O	79
6.1.	Einfluß von Schwingungsenergie auf den Ablauf der Atom-Radikalreaktion Diskussion der Reaktionswege	81
6.2.	Bestimmung der Temperaturabhängigkeit	82
V.	Zusammenfassung	84
VI.	Anhang	
1.	Versuchsbedingungen und Meßwerte	88
2.	Fehlerbetrachtung	88
3.	Verwendete Bildungsenthalpien	96
VII.	Literaturverzeichnis	98

I. Einleitung

Man kennt heute eine Vielzahl chemischer Verbindungen und Prozesse, in denen das Cyanradikal (CN) eine wichtige Rolle spielt.

Die Technik bedient sich vielfach CN-haltiger Verbindungen zur Herstellung von Farbstoffen, Kunststoffen, Düngemitteln, Klebstoffen etc. und zur Darstellung seltener Metalle ("Cyanidlaugerei"). Auch kommt den Reaktionen des CN-Radikals in Verbrennungsprozessen Bedeutung zu. Man weiß nämlich inzwischen, daß die bei Verbrennungsprozessen entstehenden CN-Radikale zur Bildung von Ionen, unerwünschten Stickoxiden und anderen Schadstoffen beitragen können. Schon lange bekannt ist auch die Tatsache, daß freie CN-Radikale im interstellaren Raum anzutreffen sind. In den letzten Jahren konnten dort mit Hilfe der Radioastronomie eine Reihe von Reaktionsprodukten des CN-Radikals (z.B. HCN, CH_3CN, C_2HCN) gefunden werden.

Trotz alldem existieren bis jetzt nur verhältnismäßig wenige Untersuchungen über Elementarreaktionen in der Gasphase, an denen das freie CN-Radikal als ein Reaktionspartner beteiligt ist. Dies mag zum größten Teil an den Schwierigkeiten liegen, die bei der Beobachtung von CN-Radikalreaktionen auftreten. Es handelt sich bei dem CN-Radikal um ein instabiles, gewöhnlich sehr kurzlebiges und reaktionsfreudiges Teilchen. Für die Untersuchung der im allgemeinen extrem schnellen CN-Reaktionen

ist eine hohe Zeitauflösung notwendig. Außerdem erschwert die starke Neigung des CN-Radikals zur Polymerisation die Untersuchung von CN-Reaktionen in herkömmlichen statischen und strömenden Systemen.

Gelingt es erst einmal, diese Hemmnisse zu beseitigen und CN-Radikalreaktionen isoliert ablaufen zu lassen und direkt zu beobachten, so kann man zunächst von der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit Aufschluß über den Reaktionsablauf erwarten.

Die meist hinreichend genaue Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k und Temperatur T mit Hilfe einer empirisch ermittelten "Aktivierungsenergie" E_A ($k = A\exp(-E_A/RT)$) läßt aber die Frage offen, welchen Beitrag die einzelnen Freiheitsgrade (Translation, Schwingung, Rotation, elektronische Anregung) der Reaktanden zur Reaktion leisten.

Es wäre also wünschenswert, den Einfluß jeder dieser vier Energieformen auf den Reaktionsablauf zu kennen. Wegen des sonst zu hohen Aufwandes wird man sich bei der Untersuchung von Elementarreaktionen jedoch jeweils auf die Messung des Einflusses nur einer Energieform eines Reaktionspartners beschränken müssen, während man die übrigen Parameter konstant hält.

Besonders wichtig erscheint die Untersuchung der Auswirkung von Schwingungsenergie eines Reaktionspartners auf sein Reaktionsverhalten, da hier seine innere Energie auf Grund der Schwingungsanregung sehr hohe Werte (bis über 100 kcal/mol) weit

über denen von Translation und Rotation annehmen kann. Hinzu kommt, daß Reaktionen schwingungsangeregter Teilchen auch von großem praktischem Interesse sind, weil z.B. in Verbrennungsprozessen oft starke Nichtgleichgewichtsbesetzungen der Schwingungszustände auftreten.

Ziel dieser Arbeit war es, an Hand einiger isolierter Elementarreaktionen (CN-Reaktionen mit H_2, O_2, O-Atomen, CH_4, C_2H_4, C_2H_2) das Reaktionsverhalten des CN-Radikals in Abhängigkeit von der Temperatur T zu untersuchen. Darüberhinaus sollte auch der Einfluß von Schwingungsanregung des CN-Radikals auf den Ablauf dieser Reaktionen für verschiedene Anregungszustände verfolgt werden.

Für die geplanten Untersuchungen war eine Versuchsapparatur (z.T. aus schon vorhandenen Bauteilen) zu erstellen, mit der CN-Radikale in definierten Schwingungszuständen erzeugt werden konnten und die die Beobachtung der jeweiligen CN-Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen zuließ. Ein außerordentlich empfindliches Nachweissystem mit großer Zeitauflösung mußte bei den sehr kleinen Radikalkonzentrationen zur direkten quantitativen Bestimmung extrem hoher spezifischer Geschwindigkeitskonstanten $k = k(v, T)$ benutzt werden, die oft fast der Stoßzahl entsprechen.

II. Experimentelles

1. Prinzip von Versuchsaufbau und Meßverfahren

Die experimentelle Anordnung ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

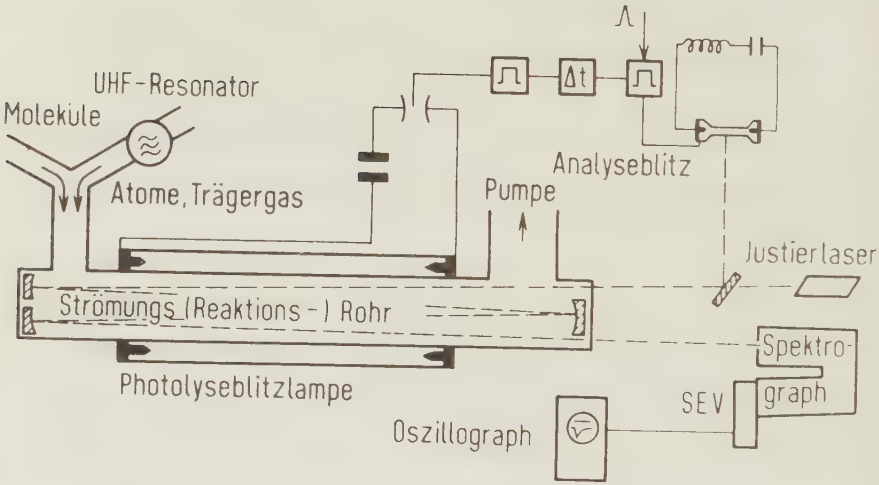


Abb. 1 Versuchsanordnung, schematisch

Als Reaktionsgefäß dient ein Strömungsreaktor, in dem CN-Radikale in verschiedenen Schwingungszuständen v in Gegenwart der Reaktanden (H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_2, O_2, O-Atome) durch Blitzlichtphotolyse von C_2N_2 erzeugt werden. Die Photolyselampe umgibt das Reaktionsrohr konzentrisch; in dem so gebildeten Zwischenraum wird der Photolyseblitz durch eine Kondensatorentladung gezündet.
Reaktionsgefäß und Photolyselampe befinden sich in einem Gehäuse, das zwischen 200 K und 500 K thermostatiert werden kann.

Die Konzentration der photolytisch erzeugten Radikale wird durch kinetische Absorptionsspektroskopie gemessen. Als Analyselichtquelle dient eine Xe-Blitzlampe, die durch geeignete Anordnung und Schaltung während der Meßzeit einen intensiven und konstanten Lichthintergrund liefert.
Da die Reaktanden stets in einem bekannten Überschußverhältnis zu den Radikalen stehen (bis zu 10^5:1), sind zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Radikalreaktionen nur Relativmessungen der CN-Konzentrationen als Funktion der Zeit erforderlich.
Die notwendige hohe Nachweisempfindlichkeit für die Radikale wird durch eine Vielfachabsorptionsanordnung erreicht, mit der Absorptionsweglängen von 20 m erzielt werden können. Das Analyselicht wird nach Durchlaufen eines Prismenspektrographen von einem Photomultiplier aufgenommen, und der zeitliche Verlauf der Absorptionssignale kann auf einem Speicheroszillographen ver-

folgt und photographiert werden.

Die absorptionsspektroskopische Konzentrationsbestimmung der CN-Radikale in verschiedenen Schwingungszuständen erfolgt an den Rotations-Schwingungsbanden $\Delta v = o$ und $\Delta v = -1$ des sogenannten violetten CN-Systems ($X^2\Sigma^+ \longrightarrow B^2\Sigma^+$) zwischen 3 800 Å und 4 300 Å.

2. experimentelle Einzelheiten

2.1. thermostatierbare Photolyseblitzanordnung mit Strömungssystem

Die thermostatierbare Photolyseblitzanordnung mit Strömungssystem wurde aus einer bereits früher beschriebenen Anordnung [1, 2] weiter entwickelt. Es soll an dieser Stelle nur das Wesentliche kurz erläutert und auf verschiedene Änderungen eingegangen werden.

a) Strömungssystem. Das Reaktionsgefäß ist als Strömungsrohr ausgebildet. Die Verwendung eines Strömungssystems anstelle eines statischen Systems bietet mehrere Vorteile:

1. Nach jedem Photolyseexperiment ist sofort wieder das gleiche Reaktionsgemisch aus Trägergas, C_2N_2 und Reaktanden wie vorher zur Hand, ohne daß das Reaktionsgefäß umständlich mit der richtigen Mischung neu gefüllt werden müßte. So können mehrere Messungen bei genau gleichen Versuchsbedingungen schnell hintereinander ausgeführt werden.

2. Der Einfluß von unvermeidlichen kleinen Lecks in der Apparatur

wird weitgehend unterdrückt. Gerade bei den CN-Radikalreaktionen würde eindringender Luftsauerstoff die Messungen empfindlich wegen seiner schnellen Reaktion mit CN-Radikalen (s.a. IV. 5) stören. Bei den verwendeten Strömungsgeschwindigkeiten des Gasgemisches von 5-15 m/sec liegt die Aufenthaltsdauer des Gemisches im Reaktionsrohr über 0,02 sec und damit mindestens 50-mal über den Reaktionszeiten (20 µs - 800 µs).

3. Ein Strömungssystem erlaubt auch Untersuchungen an Reaktionen von Radikalen mit Atomen, die sich hier in höheren Konzentrationen erzeugen lassen als in einer statischen Apparatur. Dazu ist ein Gaseinlaß zum Reaktionsrohr als Entladungsrohr (Quarz) für eine elektrodenlose Mikrowellenentladung ausgebildet. Dieses Entladungsrohr läuft durch einen $\lambda/4$-Mikrowellen (UHF) Resonator, der nach einem Vorschlag von BROIDA et al.[3] konstruiert ist. Der Resonator wird durch einen Mikrowellengenerator (Bosch 17 K 40) gespeist, welcher maximal 200 W bei 2,45 GHz leistet.

b) Photolyseblitz. Dicyan, das Ausgangsmolekül für schwingungsangeregte CN-Radikale, absorbiert bei Wellenlängen unterhalb von 2 300 Å [4,5,6]. Luftsauerstoff begrenzt die photolytisch wirksame Strahlung auf Wellenlängen größer als 1 900 Å [7]. Photolyselampe und -gefäß sind daher koaxial aufgebaut, wobei das Photolysegefäß (Reaktionsrohr) aus 3 mm starkem bis 1 650 Å durchlässigen Suprasil (Heraeus) besteht. Das Außenrohr der Blitzlampe ist aus Quarz gefertigt und von einem Edelstahlmantel umgeben, der zugleich als Rückleiter (Massepoten-

tial) der hinteren Photolyseblitzelektroden dient.
Es erwies sich als vorteilhaft (Erhöhung der photolytisch wirksamen Strahlungsleistung), den zunächst ca. 1,5 cm weiten Entladungsraum zwischen Quarz- und Suprasilreaktionsrohr durch einen entsprechend geformten Pyrexeinsatz auf 2 mm (mit Ausnahme der Elektrodenbereiche) einzuengen. Da nun der Blitzentladung ein wesentlich kleineres Gasvolumen zur Verfügung steht, ist eine stärkere Aufheizung des Entladungsplasmas und damit eine höhere Lichtausbeute zu erwarten. Möglicherweise wird dieser Effekt auch durch vom Plasma abgeriebene Materialteilchen unterstützt, die bei Verglühen einem schwarzen Strahler hoher Temperatur (19 000 K)[8] entsprechen. Der Pyrexeinsatz ist mit Teflon beschichtet, um eine direkte Kriechentladung unmittelbar über die Einsatzoberfläche zu vermeiden.

Durch die Photolyselampe strömt Argon bei einem Druck zwischen 10 und 25 Torr. Man erreicht dadurch reproduzierbare Quantenausbeuten und vermeidet Verunreinigungen.
Als vordere und hintere Elektrode dient je ein Kranz aus 40 angeschliffenen Wolframstiften, die das Reaktionsrohr ringförmig in 1 mm Abstand umgeben. Die Entfernung der beiden Elektrodenkränze voneinander beträgt 270 mm; auf dieser Länge werden im Reaktionsrohr photolytisch Radikale erzeugt. Die vordere Hochspannungselektrode ist mit einer Teflon-Öl-Durchführung isoliert und hält hier gleichzeitig das Strömungs-(=Reaktions)rohr, das auf seinem herausragenden Ende den Pump-

stutzen und die vordere Spiegelfassung trägt (s. Abschn. II. 2.3.).

Uber die Photolyseblitzlampe wird eine Kondensatorbank aus vier parallel geschalteten Kondensatoren von je 5 µF bzw. ein einzelner Kondensator (0,1 µF) bei ca. 18 kV mit Hilfe einer Dreielektrodenfunkenstrecke[9] als Schalter entladen. Die erforderliche kurze Blitzdauer erreicht man mit einem stark gedämpften Entladungskreis hoher Eigenfrequenz. Bei gegebener Kapazität und Ohmschen Widerstand ist hierzu die Eigeninduktivität des Entladungskreises möglichst gering zu halten. Deshalb wurden extrem induktivitätsarme Kondensatoren und Zuleitungen verwendet. Die Induktivität der Leiter und der Funkenstrecke liegt bei je 10 nH[9], die der Photolyselampe bei 22 nH[10]. Wenn man näherungsweise mit einer Periode einer ungedämpften Schwingung rechnet, ergibt sich daraus im Falle der Kondensatorbank eine Blitzdauer von 5,8 µsec. Dieser berechnete Wert stimmt gut mit dem gemessenen Wert bei einer Entladungsenergie von ca. 3 kJoule überein. (s. Abb. 2)

Es erwies sich, daß auch wesentlich kleinere Entladungsenergien eine ausreichende photolytische Wirkung zeigen. Zur Schonung der Apparatur wurde für den größten Teil der Messungen deshalb mit dem kleinen Kondensator bei Entladungsenergien um 30 Joule gearbeitet. Dies hatte außerdem eine geringere Störung der elektronischen Steuer- und Registriereinrichtungen durch die mit der Entladung verbundenen elektromagnetischen Felder zur Folge.

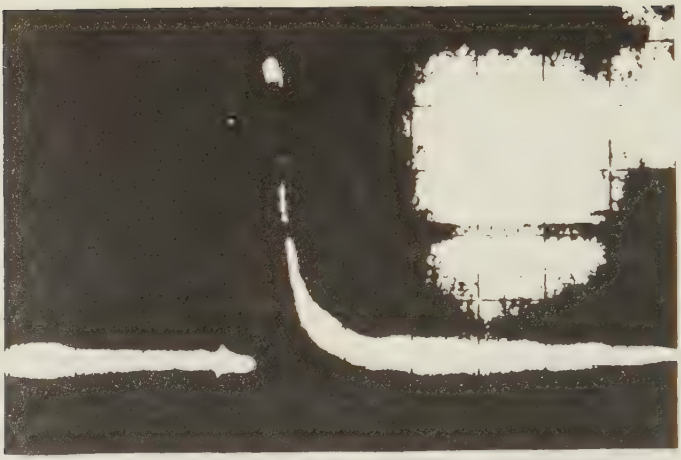


Abb. 2 Photolyseblitzsignal bei $\lambda \simeq 4$ ooo Å
Horizontalablenkung 10 µs/Skt

Das ganze System (Photolyseblitzlampe mit Reaktionsrohr; Gaszuleitungen, z.T. mit Wärmetauscherschlangen; außer UHF Resonator) befindet sich in einem Al-Cu-Mg-Kasten, der durch eine Badflüssigkeit (Frigor SK, Ultratherm S 300, Fa. Lauda) auf Temperaturen zwischen 200 K und 500 K gehalten werden kann. Auf diese Weise gelingt nicht nur die Thermostatierung des Reaktionsgefäßes, sondern außerdem eine Vorheizung bzw. Vorkühlung der strömenden Gase. Wärmetechnische Berechnungen[1,11,12] liefern bei den vorliegenden Versuchsbedingungen Werte für die Mindestlänge der Gaszuleitungen, auf der diese Zuleitungen durch das Wärmebad geführt werden müssen, damit Bad- und Gastemperatur auf 1 % übereinstimmen.

Für das Trägergas Helium, das stets den überwiegenden Anteil (bis zu 98 %) des strömenden Gemisches ausmachte, beträgt diese Länge ungefähr 8,5 cm (bei 3,5 cm^2 Leitungsquerschnitt). Diese Mindestleitungslängen sind in der benutzten Apparatur stets eingehalten, zum Teil sogar verdoppelt. So war gewährleistet, daß Bad und Reaktionsgemisch bis auf zu vernachlässigende Abweichungen die gleiche Temperatur hatten.
Weitere Konstruktionseinzelheiten des Photolyseblitzapparates können der Abb. 3 entnommen werden[1].

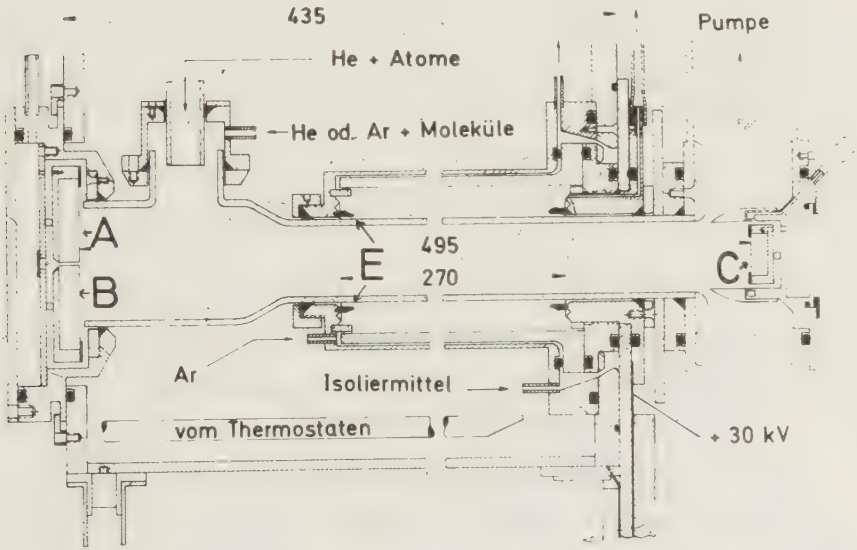


Abb. 3 thermostatierbares Photolyseblitz-System (Pyrexeinsatz nicht eingezeichnet; E = Elektrodenkränze; A,B,C = Laserspiegel)

2.2. Analyseblitzanordnung

Für die photoelektrische Absorptionsaufzeichnung benötigt man eine Lichtquelle besonders hoher Intensität, da zum einen die spektrale Auflösung hoch ist (d.h. auf den gemessenen Teil des Spektrums fällt nur ein Bruchteil der Gesamtlichtintensität), zum anderen das Analyselicht das unvermeidliche Streulicht des Photolyseblitzes an Intensität um Größenordnungen übertreffen muß. Nur dann kann eine durch Streulicht ungestörte Aufzeichnung und ein genügend großes Signal-Rausch-Verhältnis der Aufzeichnung erzielt werden. Kontinuierlich brennende Lampen erweisen sich als viel zu schwach. Deshalb wurde hier ebenfalls eine Blitzanordnung benutzt.

Bei der Blitzlampe handelt es sich um eine kommerzielle Xe-Blitzkapillare (Heimann NG 306, Länge = 45 mm, Durchmesser = 5,5 mm), über die eine LC-Kombination (Luftspule 2 mH, Kondensatorbatterie 5,5 mF aus 11 parallelgeschalteten 500 µF Elektrolyt-Kondensatoren) bei 500 Volt - entsprechend einer Energie von 690 Joule - entladen wird. Die Luftspule ist in Reihe mit Kondensatorbatterie und Blitzlampe geschaltet und dient zur Erzeugung eines sehr flachen Intensitätsmaximum (siehe Abb. 4)

Zur Zündung werden in der Lampe Ladungsträger durch eine mit einem Zündfunkengenerator verbundene Triggerelektrode erzeugt. Die Triggerelektrode ist als Wicklung an der Außenwand der Blitzkapillare ausgebildet.

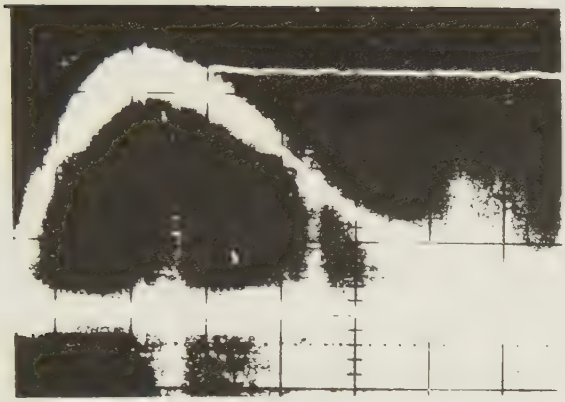


Abb. 4 Zeitlicher Intensitätsverlauf des Analyseblitzes ohne und mit Zeitspreizung im Maximum (2 ms/Skt bzw. 50 µs/Skt) bei λ = 4 000 Å

Obwohl mit dem Mehrfachen der vom Hersteller angegebenen Maximalbelastung betrieben, zeigt die Blitzlampe bis jetzt (nach ca. 4 000 Blitzen) noch keine Ermüdungserscheinungen oder Intensitätseinbußen. Das von der Blitzlampe emittierte Spektrum besteht oberhalb von 2 000 Å aus einem Kontinuum mit einem Intensitätsmaximum zwischen 4 000 Å und 5 000 Å [13], das durch den Überlastbetrieb eher zum Kurzwelligen hin verschoben ist. So stellt die Lampe eine besonders geeignete Analyselichtquelle für die Untersuchungen von CN-Radikalen (benutzter Spektralbereich 3 800 Å bis 4 300 Å) dar. Ihr Lichtimpuls besitzt im Maximum ein 500 µs langes Plateau

ausreichend konstanter Intensität für photoelektrische Absorptionsmessungen.

2.3. Optische Anordnung

Die CN-Radikalkonzentrationsmessungen erfolgten absorptionsspektroskopisch. Dazu war das Reaktionsrohr mit einer WHITE'schen Spiegelanordnung[14] versehen, bestehend aus zwei halbkreisförmigen sphärischen Hohlspiegeln A, B (Ø 50 mm) und einem sphärischen Segmenthohlspiegel C (30 x 20 mm^2) von gleichem Krümmungsradius r = 495 mm. Der Strahlengang ist in Abb. 5 skizziert.

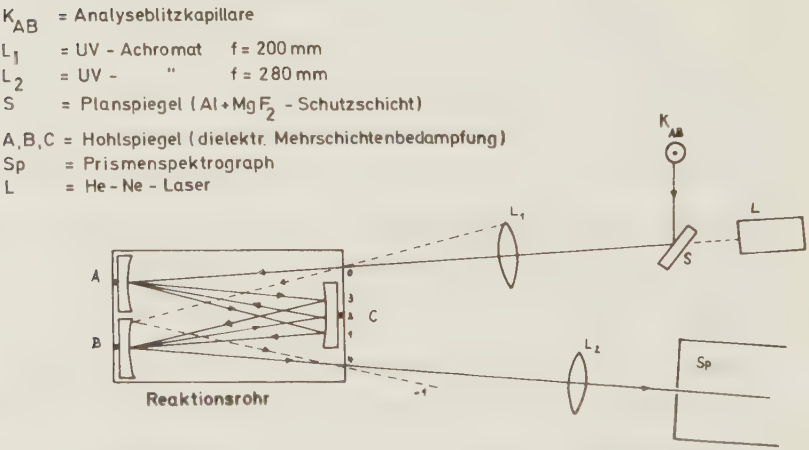


Abb. 5 optischer Strahlengang

Das von der Analyseblitzkapillare kommende Licht wird über einen Planspiegel S (Al + MgF_2-Schutzschicht) und eine Linse L_1 (UV-Achromat, f = 200 mm) auf die Eintrittsöffnung im Spiegel C fokussiert. Im Reaktionsrohr erfolgt Mehrfachreflexion mit bis zu 80 Durchgängen unter dem Abbildungsmaßstab 1 : 1 (Spiegelabstand d im System d = r = 495 mm).

Das Analyselicht verläßt das System durch den Austrittseinschnitt im Spiegel C und wird mit der Linse L_2 (UV-Achromat, f = 280 mm) auf den Eintrittsspalt des Spektrographen (Steinheil Prismenspektrograph GH 7121, Glasprismensatz, f = 640 mm) fokussiert. Die Spektrographen-Spaltbreite betrug im allgemeinen 50 μ. Mit dieser Einstellung erzielt man eine reziproke Dispersion von 5 Å / mm bei 4 000 Å.

Die Spiegel A, B, C tragen eine Mehrschichtenbedampfung[15] ("Laserspiegel") und besitzen in einem bestimmten Wellenlängenbereich ein sehr hohes Reflexionsvermögen R (R>99,9 % zwischen 3 900 Å und 4 300 Å).

Deshalb können sehr viele Reflexionen eingestellt werden, ohne daß man mit größeren Lichtverlusten zu rechnen hat. Auf diese Weise gelangt man auch bei kleinen Reaktionsrohrabmessungen (Länge 270 mm) zu langen Absorptionswegen (bis über 20 Meter), die es erlauben, außerordentlich kleine CN-Radikalkonzentrationen $[CN] \approx 10^{13}$ mol/cm^3 nachzuweisen.

Wegen näherer Einzelheiten der optischen Anordnung, insbesondere der Justierung des Strahlenganges, sei auf [1,2,16] verwiesen.

2.4. Photoelektrische Registrierung der Absorption

Die zeitliche Änderung der CN-Radikalabsorption wird mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers photoelektrisch registriert. Der Photomultiplier (1P28, RCA) ist mit einer besonderen Halterung so am Spektrographen angebracht, daß ein Spalt (Breite 0,125 mm) vor der Photokathode in der Fokalebene des Spektrographen liegt. Ein Feintrieb in der Halterung gestattet es, den Multiplier mit seinem Spalt über mehr als 10 cm (entsprechend ca. 700 Å) in der Fokalebene zu verschieben, so daß bequem der Wellenlängenbereich zwischen 3 800 Å und 4 300 Å überstrichen werden kann. Der Feintrieb hat eine Einstellgenauigkeit von 1/100 mm, was die Auswahl ganz bestimmter Spektralausschnitte und hohe Reproduzierbarkeit einer einmal gewählten Einstellung zuläßt.

Die SEV-Spannungsteilerschaltung ist für Impulsbetrieb ausgelegt[17]. Der Arbeitswiderstand des SEV beträgt 4,2 kΩ, was einen nachgeschalteten Impedanzwandler zur Erzielung einer kleinen Zeitkonstante erforderlich macht.

Über ein Koaxialkabel und ein passives 100 kHz-Filter gelangt das SEV-Signal in den Eingang des Differenzverstärkers eines Speicheroszillographen (Hewlett Packard 181 A mit 1821 A, 1803 A). Das Filter schwächt von der Photolyseblitzentladung eingestreute elektrische Störungen weitgehend ab, ohne das eigentliche Absorptionssignal zu verfälschen.

Der Analyseblitz liefert je nach gewähltem Spektralausschnitt ohne Absorption ein SEV-Signal zwischen 1 Volt und 2 Volt. Im Differenzverstärker wird diesem Signal eine ebensogroße konstante Gleichspannung (-1 bis -2 V) entgegengeschaltet. Bei hoher Verstärkung sind dann Absorptionen im Prozentbereich über die gesamte Schirmbildhöhe beobachtbar. Das gespeicherte Schirmbild wird photographiert und später ausgewertet (s. auch Abb. 7/8)

2.5. Zusammenhang zwischen Absorption und Teilchenkonzentration

Will man die Konzentration von Radikalen spektroskopisch bestimmen, deren Spektrum aus vielen feinen Linien besteht, so muß man den Zusammenhang zwischen beobachteter Lichtabsorption und Konzentration kennen. Im Grunde könnte die Konzentration einfach nach dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz berechnet werden, wenn man einen sehr kleinen Bereich einer einzelnen Linie, z.B. die Linienmitte, auflöst, was in den meisten Fällen eine noch bessere Auflösung als 10^{-1} - 10^{-3} Å (Dopplerbreite) bedeuten würde[7]. Darüberhinaus ist eine hohe Zeitauflösung von 10^{-6} bis 10^{-5} sec für die Untersuchung einer Radikalreaktion notwendig. Sowohl hohe spektrale als auch hohe zeitliche Auflösung gleichzeitig zu erzielen, stellt apparativ außerordentlich große Anforderungen. So ist es zweckmäßiger, sich auf andere Weise den Zusammenhang zwischen gemessener Absorption und Konzentration der absorbierenden Teilchen zu beschaffen.

Zur Messung der CN-Konzentration in verschiedenen CN-Schwingungszuständen werden die Bandensysteme mit $\Delta v = 0$ und $\Delta v = -1$ des violetten Systems CN ($B^2\Sigma^+$) $\longleftrightarrow$ CN ($X^2\Sigma^+$) bei 3883 Å und 4216 Å benutzt (s. Abb. 6) [24].

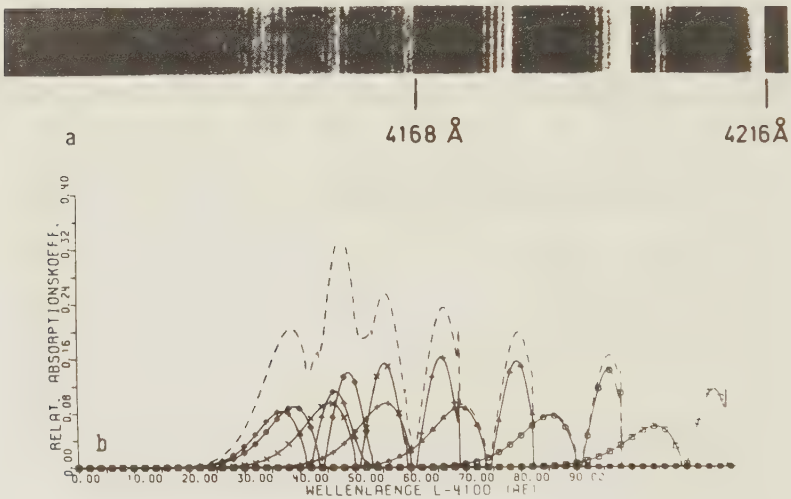


Abb.6 : CN($X^2\Sigma^+ \longleftrightarrow B^2\Sigma^+, \Delta v = -1$)-Spektrum

a) Fluoreszenz während der Blitzlichtphotolyse von C_2N_2

b) berechnete Absorptionskoeffizienten der $\Delta v = -1$ - Banden : □ =(0,1) , ○ =(1,2) , △ =(2,3) , + =(3,4) , x =(4,5) , ◇ =(5,6) ↑ =(6,7) , --- = Summe

Gerade über das violette System liegen umfangreiche spektroskopische Daten vor[18-22], und über Absolutkonzentrationsbestimmungen für CN ($X^2\Sigma^+$, v = o) aus Absorptionsmessungen im Übergang CN ($X^2\Sigma$) ⟶ CN($B^2\Sigma$) ist bereits berichtet worden[1,2,16,23]. Wie in dieser Arbeit war dabei nicht die Absorption an einzelnen, vollständig aufgelösten Spektrallinien gemessen, sondern die Absorption eines bestimmten Wellenlängenbereiches mit mehreren Rotationslinien oder sogar des gesamten P-Zweiges[23] einer Rotations-Schwingungsbande betrachtet worden.

Die SEV-Spaltbreite beträgt bei der in dieser Arbeit benutzten Versuchsanordnung 0,125 mm, das entspricht etwa einem Spektralausschnitt von $\Delta\lambda$ = 0,6 Å, so daß je nach SEV-Stellung die Absorption mehrerer nebeneinanderliegender Rotationslinien einer Bande beobachtet werden kann.

Als Absorption A in dem spektralen Bereich zwischen den Wellenlängen λ und $\lambda + \Delta\lambda$ ist hier definiert:

(I_o = Intensität des Analyselichtes, $\Delta I = I_o - I$ die Intensität des teilweise absorbierten Analyselichtes)

$$A = A(\lambda, \Delta\lambda) = \ln \frac{I}{I_o}$$

$$\approx \frac{\Delta I}{I_o} \qquad \text{(für kleine Absorptionen, d.h. I nahe } I_o\text{)}$$

Es soll an dieser Stelle nicht näher auf die z. Teil langwierigen Berechnungen zu dem oben erwähnten Problem eingegangen werden, der ausführliche Rechengang ist in[16] beschrieben. Als Ergebnis der Rechnungen sei festgehalten, daß für kleine Absorptionen ($A < 10\ \%$) gilt:

$$A \sim N \cdot C$$

mit N als Konzentration der absorbierenden Teilchen und C als Korrekturfaktor > 1, der eine Funktion der Wachstumskurven und auch wieder von A und N ist.

Interessiert man sich allerdings nur für die zeitliche relative Änderung von Absorptionen, so kann die Größe C vernachlässigt werden. Ihr Einfluß auf die Messung von d ln A/dt beträgt im ungünstigsten Fall etwa 10 % [1].

In den zu Absorptionsmessungen benutzten Bandensystemen ($\Delta v = 0$ für den Grundzustand, $\Delta v = -1$ für die angeregten Zustände $v = 1,2..$) treten im Spektrum Überlagerungen verschiedener Rotations-Schwingungsbanden auf; d.h. bei Absorptionsmessungen der Besetzung eines bestimmten CN-Schwingungszustandes erfaßt der SEV mit seiner vorgegebenen Spaltbreite zwangsläufig auch Absorptionsanteile anderer Schwingungszustände.

Damit das Ausmaß dieser Störung quantitativ erfaßt und möglichst gering gehalten werden kann, wurde der integrierte relative Absorptionskoeffizient für die $\Delta v = -1$ Banden als Funktion der Wellenlänge näherungsweise berechnet [16,24] (s. Abb. 6).

So war es möglich, für die Bestimmung der Absorption von CN-Radikalen in einem bestimmten Schwingungszustand eine geeignete Wellenlängeneinstellung des SEV zu finden, bei der einerseits genügend hohe spezifische Absorptionen eines Schwingungszustandes und andererseits möglichst kleine Uberlagerung von anderen Rotations-

Schwingungsbanden vorhanden ist. Das gelingt stets jeweils in den P-Zweigen der Banden (zum Kurzwelligen hin) dicht neben den Absorptionsmaxima. Hier ist im allgemeinen die Überlagerung durch andere Banden zu vernachlässigen.

Die Auswirkungen verschiedener Besetzung der Rotationsniveaus in einer Bande ist für die Messungen ohne Bedeutung, da davon ausgegangen werden kann, daß immer thermische Verteilung bezüglich der Rotation vorliegt. Zur Rotationsrelaxation der CN-Radikale sind nämlich nur wenige gaskinetische Stöße notwendig[25].

Die Kenntnis der relativen Absorptionskoeffizienten gestattet es dann auch, die relativen Besetzungszahlen in den verschiedenen CN-Schwingungsniveaus nach der Photolyse von C_2N_2 zu ermitteln (s. auch Abschnitt III).

2.6. Ausführung der Messung

a) verwendete Gase, Druck- und Konzentrationsbestimmung der Reaktanden

Die verwendeten Gase wurden Stahlflaschen ohne weitere Reinigung entnommen; sie sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Stichprobenartige Reinheitsgraduntersuchungen mittels Gaschromatographie oder Massenspektroskopie bestätigten die von den Lieferfirmen gemachten Reinheitsangaben.

Tabelle 1 verwendete Gase, Konzentrationsbereiche

Gas	Mindestreinheit in %	Lieferfirma	in der Apparatur benutzte Konzentrationsbereiche
Ar (Blitzlampe)	99,9	Messer Griesheim	5 - 30 Torr
He (Trägergas)	99,99 5	"	2 - 10 Torr
H_2	99,998	"	0,1 - 7 Torr
O_2	99,9	"	0,005 - 0,1 Torr
CH_4	99,9	Matheson	0,05 - 1,5 Torr
C_2H_4	99,5	"	0,005 - 0,05 Torr
C_2H_2	99	"	$6 \cdot 10^{-4}$-0,03 Torr
C_2N_2	99,0	"	0,03 - 0,2 Torr
NO	98,5	"	0,001 - 0,02 Torr
N_2	99,995	Messer Gr.	0,1 - 1 Torr

Die Volumendurchsätze von He, Ar, H_2 wurden mit Kapillar-Strömungsmessern eingestellt und ermittelt, die der anderen Gase (s. Tab. 1) mit Druckanstiegskolben und geeichten Membranmanometern.

Ein McLeod-Manometer (Leybold-Heraeus) und ein Membranmanometer dienten zur Druckmessung im Reaktionsrohr. Bei konstanten Gasvolumendurchsätzen ließ sich der Druck im Reaktionsrohr mit einem Ballastventil vor der Absaugpumpe variieren (2-15 Torr) Die benutzten Konzentrationsbereiche der Gase bei Temperaturen zwischen 259 K und 397 K finden sich ebenfalls in Tabelle 1.

b) Erzeugung von Sauerstoffatomen

Zur Herstellung der Sauerstoffatome $O(^3P)$ für die Untersuchungen am System CN + O diente eine elektrodenlose Mikrowellenentladung an einer Lavaldüse (s. auch II. 2.1.a) Die Sauerstoffatome wurden in Trägergas (He) entweder durch Dissoziation von molekularem Sauerstoff oder durch die Reaktion von Stickstoffatomen (aus der Dissoziation von N_2 in der Entladung) mit NO erzeugt. Sowohl $N(^4S)$- als auch $N(^2D)$-Atome setzen sich rasch quantitativ mit NO zu Sauerstoffatomen um [26].

O_2 wird bei der Dissoziation zu etwa 50 % in Sauerstoffatome $O(^3P)$ gespalten, aber selbst nur zu wenigen Prozent angeregt [27,28]. Die Konzentration der O-Atome wurde durch Titration mit NO_2 nach

$$O(^3P) + NO_2\,(^2A_1) \longrightarrow NO\,(^2\Pi) + O_2\,(^3\Sigma^-)$$

bestimmt. Solange O-Atome und NO-Moleküle vorhanden sind, erhält man das grünlich gelbe Leuchten des NO_2-Kontinuums:

$$O\,(^3P) + NO\,(^2\Pi) \longrightarrow NO_2^*\,(^2B_1)$$

$$NO_2^*\,(^2B_1) \longrightarrow NO_2\,(^2A_1) + h\nu$$

Der Äquivalenzpunkt, d.h. $[NO_2] = [O]$, ist erreicht, wenn das NO_2^*-Leuchten gerade verschwindet.

Will man in O_2-freier Atmosphäre arbeiten, so ist die Erzeugung von O-Atomen über

$$N\ (^4S) + NO\ (^2\Pi) \longrightarrow N_2\ (^1\Sigma) + O\ (^3P)$$

günstiger. Solange die N-Atomkonzentration höher als die Konzentration an zugesetztem NO ist, beobachtet man die gelben Lewis-Rayleigh-Banden des Stickstoffs aus der N-Rekombination mit einem bläulichen Anteil der NO-β-Banden aus der Reaktion

$$O\ (^3P) + N\ (^4S) \longrightarrow NO\ (B^2\Pi) \longrightarrow NO\ (X^2\Pi).$$

Im umgekehrten Fall, also $[N] < [NO]$, erhält man grünes Leuchten aus der Reaktion $O\ (^3P) + NO\ (^2\Pi) \longrightarrow NO_2^*\ (^2B_1)$ (s.o.) Am Äquivalenzpunkt $[N] = [NO]$ verlöschen beide Luminiszenzen. An dieser Stelle ist dann auch $[NO] = [O]$.

Nähere Einzelheiten über die Erzeugung von O-Atomen findet man bei [29].

Die Experimente am System CN + O wurden sowohl mit Sauerstoffatomen aus der O_2-Dissoziation als auch aus der (N + NO)-Reaktion ausgeführt und lieferten für beide Verfahren (innerhalb der Meßgenauigkeit) übereinstimmende Ergebnisse.

c) Meßvorgang

Der eigentliche Meßvorgang verlief wie folgt (vgl. Abb. 4,7,8): Das gesamte System wurde mit dem Kryo- oder Thermostaten auf die vorgesehene Temperatur temperiert. Die dafür erforderliche Zeit betrug bis zu 2 Stunden. Nach Einstellen der Gasvolumenflüsse wurde mit einem manuell getriggerten Impulsgenerator (Hewlett Packard 222 A) sowohl der Zündimpuls für den Analyseblitz als auch der "main sweep" des Speicheroszillographen ausgelöst: Die Registrierung der Analyselichtintensität begann mit langsamer (2ms/cm) Horizontalablenkung des Oszillographen. Nach 2 bis 4 msec (je nach Meßbedingungen) hatte die Analyselichtintensität ihr flaches Maximum mit einem ca 500 µs langen Plateau gleichbleibender Intensität erreicht. Zu diesem Zeitpunkt wechselte der Oszillograph zu gedehnter Zeitablenkung ("delayed sweep",intern, 20,50 oder 100 µs/cm) und zeichnete über kurze Zeit (10-50 µs) die ungestörte Signalhöhe I_o auf. Jetzt löste ein zweiter Impulsgenerator (Hewlett Packard 214 A) einen 30 kV-Impuls aus, der die Photolyseblitz-Funkenstrecke durchbrechen ließ und den Photolyseblitz zündete.

Die Absorption der durch Photolyse erzeugten CN-Radikale ließ sich dann über 200 bis 300 µs nach t_o (Zündzeitpunkt des Photolyseblitzes) beobachten (in einigen Fällen auch länger bis in den Millisekundenbereich). Lediglich die ersten 10 bis 25 µsec nach t_o bleiben wegen elektrischer Störungen durch die Photolyseblitzentladung nicht auswertbar. Unter gleichen Versuchsbedingungen (Temperatur, Volumenflüsse) wurde anschließend - jedoch

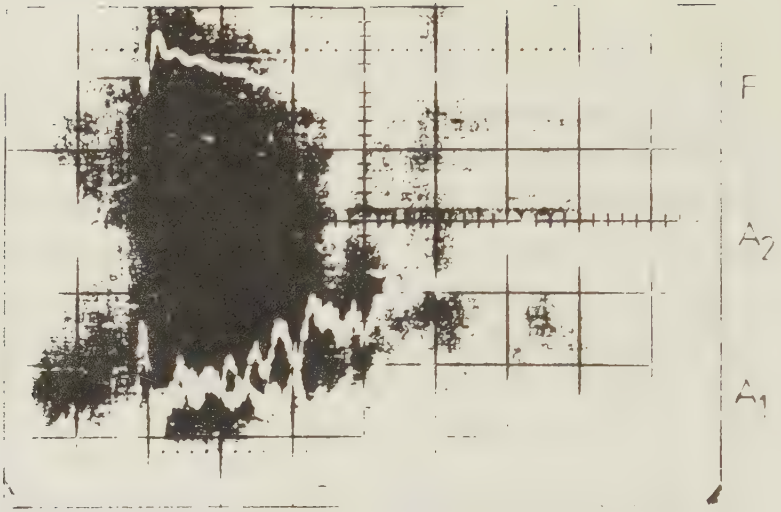


Abb.7

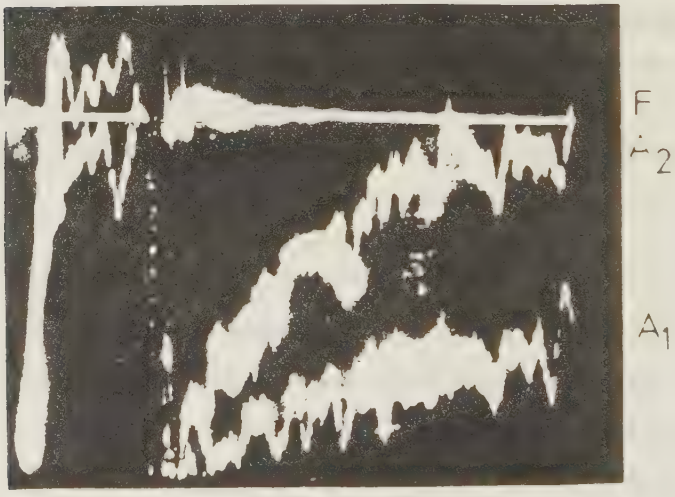


Abb. 8

Abb. 7: Absorptionssignal $CN(X^2\Sigma) \longrightarrow CN\ (B^2\Sigma)$

für CN (v = o)

Spur A_1 : $[CN]$-Absorption ohne Reaktand

$(CN)_o$ - Absorption ca. 8 %

Spur A_2 : $[CN]$-Absorption bei Zusatz von

$[CH_4]$ = 0,6 Torr, P_{ges} = 4,95 Torr, 295 K

Spur F : Fluoreszenzsignal

Zeitablenkung : 50 µs/Skt

Abb. 8: Absorptionssignal $CN\ (X^2\Sigma) \longrightarrow CN\ (B^2\Sigma)$

für CN (v = 5)

Spur A_1 : $[CN]$- Absorption ohne Reaktand

$[CN]_o$- Absorption ca. 6 %

deutlich sichtbar die Entvölkerung des

5. Schwingungsniveaus

Spur A_2 : $[CN]$-Absorption bei Zusatz von

$[CH_4] = 4{,}3 \cdot 10^{-2}$ Torr; P_{ges} = 4,25 Torr, 295 K

Spur F: Fluoreszenzsignal

Zeitablenkung : 50 µs/Skt

ohne Analyseblitz - eine zweite Messung ausgeführt, mit der das CN-Fluoreszenzsignal I_f (siehe auch Abschnitt III.) und der Streulichtanteil des Photolyseblitzes bestimmt wurden, die sich zuvor dem Absorptionssignal ΔI überlagert hatten (das wahre ΔI ist $\Delta I = \Delta I_{gem} + I_f$).

Bei Messungen über längere Reaktionszeiten (in den msec-Bereich hinein) wurde noch eine dritte Messung, die Messung der Analyselichtintensität I_o allein, vorgenommen, da dann auch die Änderung von I_o mit der Zeit bei der Auswertung berücksichtigt werden muß. Für kleinere Reaktionszeiten ($t < 300\,\mu s$) ist dagegen $\frac{dI_o}{dt} = 0$.

Das gespeicherte Oszillographen-Schirmbild wurde photographiert und der Meßvorgang für verschiedene Reaktandenkonzentrationen wiederholt. Auf der Photographie wurde später der zeitliche Verlauf des Absorptionssignals ΔI und des Fluoreszenzsignals I_f (zur Korrektur von ΔI) vermessen und ausgewertet.

2.7. rechnerische Methode der Auswertung

In der vorliegenden Arbeit werden Reaktionen des Typs

$$CN(v) + M \xrightarrow{k^{(v)}} \text{Prod.} \qquad (M = \text{verschiedene Reaktanden})$$

zusammen mit

$$CN(v) \xrightarrow{k^{+(v)}} \text{Prod.} \qquad (\text{Desaktivierung})$$

betrachtet, so daß für eine bestimmte Reaktionstemperatur gilt:

$$\frac{d[CN(v)]}{dt} = -k^{(v)} [CN(v)] [M] - k^{+(v)} [CN(v)]$$

($k^{(v)}$ = die für einen Schwingungszustand v spezifische Geschwindigkeitskonstante; $k^{+(v)} = \frac{1}{\tau_v}$, τ_v = "Lebensdauer" der CN(v)-Radikale in einem Schwingungszustand v ohne Reaktandenzusatz)

Für den Fall $[M]_t \gg [CN(v)]_t$, der wegen der sehr kleinen verwendeten CN-Radikalkonzentrationen stets verwirklicht werden kann, erhält man mit $k' = k [M]_o$ (der den Schwingungszustand kennzeichnende Index v sei hier und im folgenden weggelassen):

$$\frac{d [CN]}{dt} = - [CN] (k' + k^+)$$ "Geschwindigkeitsgesetz (pseudo)erster Ordnung"

$$\frac{d \ln [CN]}{dt} = - (k' + k^+)$$

Wegen $A(t) \sim [CN]_{(t)}$ folgt (A = Absorption, siehe Abschn. II.2.5.):

$$\frac{d \ln A}{dt} = - (k' + k^+)$$

Bei der Auftragung von ln A gegen die Reaktionszeit sollte sich eine Gerade ergeben, deren Steigung ein Maß für die Summe $S := k' + k^+$ ist. Bei verschiedenen zugesetzten Reaktandenkonzentrationen M_o erhält man verschiedene Werte für S.
Die Auftragung von S gegen $[M]_o$ sollte wiederum eine Gerade liefern, aus deren Steigung k und aus deren Achsenabschnitt ($[M]_o = 0$) k^+ ermittelt werden kann (STERN-VOLMER-Auftragung).

So lassen sich durch die Möglichkeit der Auswertung des Reaktionsverlauf nach 1. Ordnung die langwierigen und oft sehr ungenauen absorptionsspektroskopischen Bestimmungen absoluter Konzentrationen umgehen.

Außer mit der graphischen Methode wurden die Meßdaten auch mit Hilfe eines programmierbaren Tischrechners (Hewlett Packard 9810A, statistic pack) ausgewertet.

III. Erzeugung schwingungsangeregter $CN(X^2\Sigma^+, v \geq o)$-Radikale

Zur Erzeugung freier CN-Radikale in verschiedenen Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustands wurde der Photolyseblitz zweifach ausgenutzt: Einmal zur Photodissoziation von gasförmigem Dicyan C_2N_2 bei Wellenlängen unterhalb von 2230 Å [30], zum zweiten als Pumplichtquelle für die ($\Delta v = 0$)-, ($\Delta v = -1$)-Banden des ($B^2\Sigma^+ \longleftrightarrow X^2\Sigma^+$)-Überganges der CN-Radikale zwischen 3800 Å und 4200 Å.

1. Dissoziation von C_2N_2

Das Absorptionsspektrum von C_2N_2 besteht zwischen 1 800 Å und 2 300 Å aus vielen zum Langwelligen abgeschatteten Banden des Übergangs ($A^1\Delta \longleftarrow X^1\Sigma_g^+$) [30]. Bei der Photolyse unterhalb 2 230 Å entstehen CN-Radikale im Grundzustand, entsprechend einer Dissoziationsenergie von D (NC-CN) = 128 kcal/mol [31]

$$C_2N_2 + h\nu \longrightarrow 2\ CN\ (X^2\Sigma,\ v = o),$$

zu einem geringen Teil auch weiter elektronisch angeregte Radikale

$$CN(X^2\Sigma,\ v' = o) + h\nu \longrightarrow CN\ (B^2\Sigma,\ v'' = o,1\ldots)$$

die durch Fluoreszenz oder Stoßdesaktivierung in verschiedene Schwingungsniveaus des Grundzustandes zurückkehren. [6]

(s. auch Abb. 6,7,8):

$$CN\ (B^2\Sigma,\ v = o,1\ldots) \longrightarrow CN\ (X^2\Sigma,\ v = o,1\ldots) + h\nu$$

$$CN\ (B^2\Sigma,\ v = o,1\ldots) + M \longrightarrow CN\ (X^2\Sigma,\ v = o,1\ldots) + M$$

Die untere Transmissionsgrenze des Suprasilströmungsrohres beträgt rund 1650 Å, was einer vom Photolyseblitz maximal eingestrahlten Energie von 173 kcal/mol entspricht. Für die Anregung der CN-Radikale verbleiben davon (nach Dissoziation des C_2N_2) nur 45 kcal/mol. Diese Energie reicht nicht aus, in einem einzigen Absorptionsprozeß Dicyan zu dissoziieren und die beiden dabei entstehenden CN-Radikale gleichzeitig elektronisch anzuregen (die Korrelationsregeln verlangen Dissoziation in zwei gleichartig elektronisch angeregte Radikale): der A- bzw. B-Zustand des CN-Radikals liegt energetisch 26,4 kcal/mol bzw. 72,6 kcal/mol über dem Grundzustand. Die zu beobachtende elektronische Anregung erfordert also einen zweiten Absorptionsprozeß. Ein Schwingungsquant im CN-Radikal besitzt eine Energie von rund 5,9 kcal/mol [32]. Energetisch ist somit eine Schwingungsanregung des CN-Radikals im Primärprozeß bis zu v = 7 möglich.

2. "optisches Pumpen"

Der Photolyseblitz besitzt auch im Bereich der Rotationsschwingungsbanden $\Delta v = 0, -1$ des ($X^2\Sigma^+ \longrightarrow B^2\Sigma^+$)-Übergangs der CN-Radikale zwischen 3800 Å und 4200 Å noch eine erhebliche Lichtintensität, so daß die photolytisch entstandenen CN-Radikale hier durch Absorption vom Grundzustand in den B-Zustand gelangen können [6]. Dieser Prozeß wird dadurch begünstigt, daß sich der Kernabstand im CN nur wenig beim Übergang vom Grund-

in den B-Zustand ändert [32]; hohe Franck-Condon-Faktoren für diesen Übergang sind die Folge [22].

Ein Teil der Fluoreszenz aus dem B-Zustand führt jeweils zum nächsthöheren Schwingungsniveau des Grundzustandes. Die mittlere Strahlungslebensdauer im B-Zustand beträgt $8 \cdot 10^{-8}$ sec [33], so daß während des Photolyseblitzes ($\tau = 3 \cdot 10^{-6}$ sec) der Pumpvorgang mehrmals ablaufen kann. (s. Abb. 9)

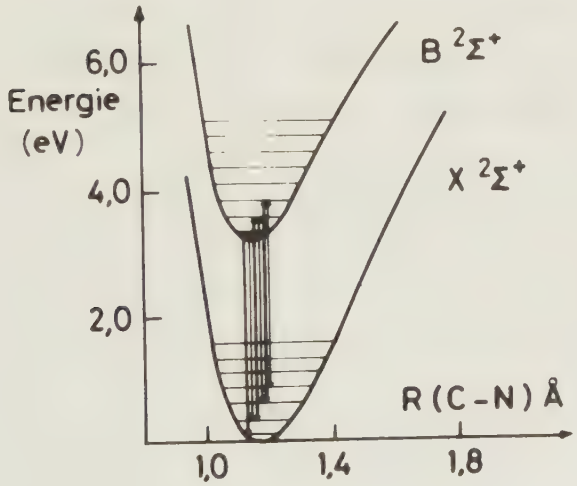


Abb. 9: zum "optischen Pumpen" CN-Potentialkurven (der CN(A)-Zustand ist nicht eingezeichnet)

So ist nach Photolyseblitzende eine Nichtgleichgewichtsbesetzung der Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand des CN-Radikals vorhanden. Eine Simulierung dieses Prozesses mit Hilfe kinetischer Modellrechnungen von SCHMATJKO[16]+ ergab, daß sich die experimentell bestimmte Verteilung (s. Tabelle 2) über die Schwingungszustände nach Beendigung des Photolyseblitzes nur erklären läßt, wenn schon bei der Photodissoziation eine teilweise Besetzung höherer Schwingungsniveaus des Grundzustandes erfolgt (s.o.).
Bei genauer Kenntnis der relativen Absorptionskoeffizienten für die Rotations-Schwingungsbanden $\Delta v = 0$, und $\Delta v = -1$ des CN ($X^2\Sigma \longleftrightarrow B^2\Sigma$)-Überganges lassen sich die relativen An-

---

+ Hierbei wurde der gemessene Verlauf der Pump(blitz)lichtintensität mit der Zeit (s. auch Abb. 2) durch eine Rechteckfunktion angenähert. Das Bilanzgleichungssystem für Aktivierung und Desaktivierung wurde

$$\begin{array}{ccc} CN\,(X,v') & \overset{h\nu}{\longleftrightarrow} & CN\,(B,v'') \\ & \searrow \quad \swarrow & \\ & CN(A,v^+) & \end{array}$$

dann unter Berücksichtigung der entsprechenden Franck-Condon-Faktoren [22,33] und Übergangswahrscheinlichkeiten numerisch integriert (Univac 1108)

fangsbesetzungen unmittelbar nach Ende des Photolyseblitzes in den verschiedenen Schwingungszuständen ermitteln. Wie die Tabelle 2 zeigt, liegt bei der in dieser Arbeit beschriebenen experimentellen Anordnung unter den gewählten Versuchsbedingungen sogar Besetzungsinversion für v = 4 vor.

Schwingungszustand v	0	1	2	3	4	5
Besetzungszahl $N_{rel.}$	100	86	66	57	92	66

Tabelle 2 : Gemessene relative Anfangsbesetzung bei $t = t_o$ (extrapoliert) in verschiedenen Schwingungszuständen von CN(X,v) [16]

Nach der Photolyse von C_2N_2 wurden auch CN-Radikale in noch höheren Schwingungszuständen (bis zu v = 11) beobachtet, aber nicht für Messungen von Radikalreaktionen berücksichtigt (außer bei CN + O_2, CN + O ; v = 0,1....7)

Zur Abschätzung der insgesamt vorhandenen Absolutkonzentration an CN-Radikalen unter den vorliegenden Versuchsbedingungen wurde zunächst die Konzentration von CN (v = o) aus Absorptionsmessungen im P-Zweig des (0,0)-Übergangs bestimmt[16].

Es ergab sich ein direkter Zusammenhang zur eingesetzten C_2N_2-konzentration:

$$\left[CN\ (X^2\Sigma^+,\ v = o)\right]_{t=t_o} \approx 3.4 \cdot 10^{-4}\ \left[C_2N_2\right]$$

Auf Grund der relativen Besetzungszahlen der anderen CN-Schwingungszustände läßt sich eine Gesamtabsolutkonzentration von

$$\left[CN\ (X^2\Sigma^+,\ v = o,1.....)\right]_{t=t_o} \approx 2 \cdot 10^{-3}\ \left[C_2N_2\right]$$

erwarten.

3. Desaktivierung der Schwingungsanregung von CN-Radikalen

Will man Reaktionen der CN-Radikale in verschiedenen Schwingungszuständen mit anderen Molekülen untersuchen, so muß man u.a. den zeitlichen Verlauf der Besetzung der einzelnen Schwingungsniveaus ohne den Zusatz von Reaktanden kennen. Deshalb wurde zunächst ermittelt, wie schnell die Besetzung in den einzelnen Schwingungsniveaus abnimmt, und zwar unter den gleichen Bedingungen, wie sie für die Messung der Reaktionen der CN-Radikale mit den verschiedenen Reaktanden vorlagen. Stets gehorchten die Radikalkonzentrationen in den einzelnen Niveaus streng einem exponentiellen Zeitgesetz (s. Abb. 10)

$$\left[CN\ (v)\right]_t = \left[CN\ (v)\right]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_v}\right)$$

τ_v = Zeitkonstante ("Lebensdauer")

Für fest gewählte Versuchsbedingungen erhält man, wie Tab. 3 zeigt, eine schwache Abhängigkeit der τ_v vom Schwingungszustand v.

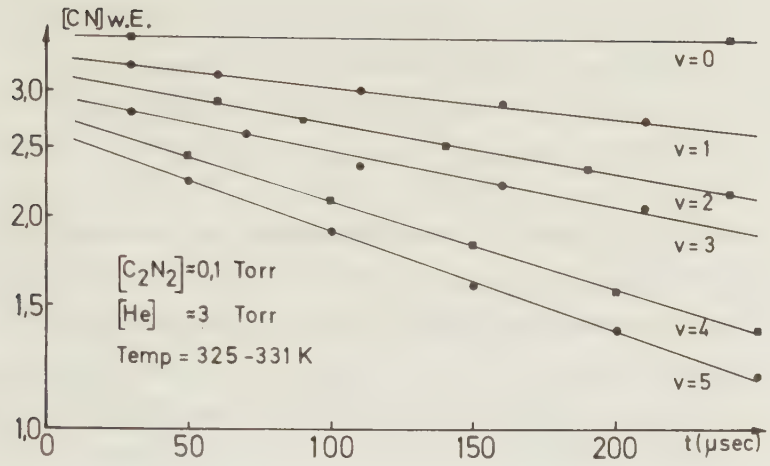


Abb. 10: Zeitliche Abnahme (logarithm.) der Besetzung der einzelnen CN(v)-Schwingungsniveaus ohne Reaktandenzusatz

Tabelle 3: Gemessene Lebensdauer τ der CN(v)-Radikale in den einzelnen Schwingungszuständen v ohne Zusatz von Reaktanden

v	0	1	2	3	4	5
τ_v (10^{-4} sec)	> 20	10	6,3	5,6	3,5	3,0

Der Unterschied in den einzelnen τ_v verwischt sich allerdings, wenn bei der Untersuchung schneller Reaktionen die τ_v über eine Stern-Volmer-Auftragung gewonnen werden (s. z.B. Abb. 16, CN (v) + C_2H_4)

Stoßpartner für die schwingungsangeregten CN-Radikale sind die in hohem Überschuß vorhandenen He-Trägergasatome, die CN-Radikale selbst und schließlich die Ausgangsmoleküle C_2N_2 (vgl. im folgenden auch Abschn. IV. 1.3.)

Eine Übertragung von Schwingungsenergie in Translationsenergie (V-T-Übergang), wie sie bei Desaktivierung durch He-Atome erforderlich wäre, erscheint nicht sehr wahrscheinlich. Untersuchungen dieser Art in ähnlichen Systemen (CO-He , CS-He) zeigten, daß etwa 10^6 bis 10^8 Stöße für eine Energieübertragung nötig sind [34,35].

Gegen einen V-T-Übergang unter den Bedingungen dieser Arbeit spricht auch die Tatsache, daß die experimentell bestimmten τ_v nicht von der Heliumkonzentration abhängig sind.

Die Desaktivierung der angeregten CN-Radikale nach

$$CN(v = n) + CN(v = m) \longrightarrow CN(v = n-1) + CN(v = m+1)$$

(V-V-Übergang) scheidet ebenfalls aus, da innerhalb der Beobachtungsdauer wegen der außerordentlich kleinen Radikalkonzentrationen keine Stöße der CN-Radikale untereinander erfolgen.

Die Stoßzeit der CN-Radikale untereinander beträgt bei CN-Konzentrationen von $[CN] < 10^{11}$ mol/cm^3 wenigstens $5 \cdot 10^{-2}$ sec. Deshalb kann auch Rekombination von CN-Radikalen zu Dicyan ausgeschlossen werden. Die Diffusion von (angeregten) CN-Radikalen zur Gefäßwand mit anschließender Desaktivierung kann ebensowenig

eine Rolle spielen; denn die mittlere Diffusionszeit zur Wand liegt für die angegebenen Versuchsbedingungen bei 500 µsec. Allerdings zeigt sich ein Zusammenhang der τ_v mit der vorhandenen Konzentration des dritten möglichen Stoßpartners C_2N_2, wenngleich auch nur grob qualitativ und in einem bestimmten C_2N_2-Konzentrationsbereich (0,07 - 0,4 Torr):

Je höher die C_2N_2-Konzentration, desto kleiner werden die Lebensdauern τ_v. Das läßt zunächst auf C_2N_2 als wirksamen Stoßpartner schließen, zumal C_2N_2 mit CN annähernd zwei Resonanzen mit $\Delta\nu = 90\ cm^{-1}$ und $\Delta\nu = 292\ cm^{-1}$ aufweist [30,32].

Solche Resonanzen können einen V-V-Prozeß begünstigen.

Trotzdem bleibt der genaue Mechanismus der Desaktivierung schwingungsangeregter CN-Radikale unter den gegebenen Versuchsbedingungen noch unklar.

So zeigt z.B. die Temperaturabhängigkeit der τ_v (zwischen 259 K und 400 K), daß das SSH- oder LANDAU-TELLER-Modell nicht unbedingt zutrifft. Man hätte sonst einen Gang von $\log \tau_v$ mit $T^{1/3}$ erwarten sollen (s. IV.1.3.).

Außerdem bleibt offen, warum nicht ein einfacher quantitativer Zusammenhang zwischen den τ_v und der Konzentration des wirksamen Stoßpartners besteht.

Möglicherweise spielt deshalb für das Verschwinden schwingungsangeregter CN-Radikale die Addition an ein Dicyanmolekül [23] eine Rolle

$$CN(v) + C_2N_2 \longrightarrow C_3N_3^* \quad ,$$

wobei der Komplex $C_3N_3^*$ eine verhältnismäßig hohe Lebensdauer aufweisen müßte.

IV. Meßergebnisse und Diskussion *)

1. Das System CN + H_2

1.1. Die Reaktion CN(v = 0) + H_2

Dicyan, molekularer Wasserstoff und Helium wurden im Strömungssystem gemischt und photolysiert. Bei verschiedenen Messungen varrierte die H_2-Konzentration im Bereich von 0,1 Torr bis 7 Torr, die Reaktionstemperatur im Bereich von 295 K bis 397 K. Als Reaktionsweg ist von mehreren Autoren [36,37,38,39] die Bildung von HCN und H-Atomen vorgeschlagen worden

$$CN(X^2\Sigma^+,\ v=o)+H_2(X^1\Sigma^+) \longrightarrow HCN(X^1\Sigma^+)+H(^2S)\quad \Delta H_R=-16{,}5\ \text{kcal/mol}\quad (R1^o$$

---

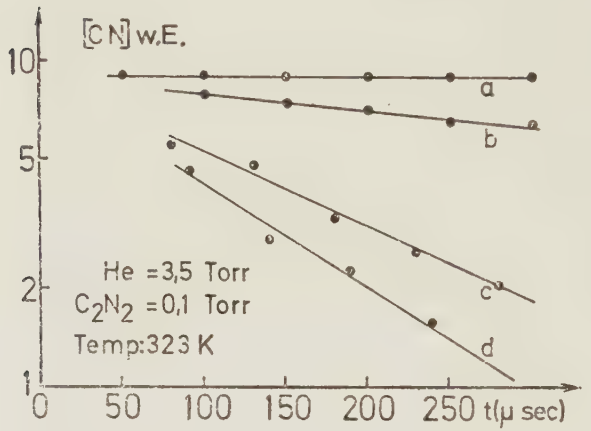
*) Die in diesem Kapitel behandelten Reaktionen sind fortlaufend (R1 - R11) numeriert; die k-Werte für diese Reaktionen sind mit einem entsprechenden tiefgestellten Index versehen. Ein hochgestellter Index weist auf den jeweiligen CN-Schwingungszustand hin, für den die Reaktion beobachtet wurde. - Sofern Versuchsbedingungen und und Meßwerte nicht unmittelbar im Text angegeben werden, sind sie im Anhang zu finden.

ohne daß jedoch quantitative Angaben über den Wert von k_1^o in Abhängigkeit von der Temperatur gemacht werden konnten.
Daß bis jetzt nur so wenig über den Reaktionsverlauf der Reaktion (R1) bekannt war, mag an den Schwierigkeiten liegen, die Reaktion (R1) ohne Störung durch Folgereaktionen, z.B. der in (R1) gebildeten H-Atome zu untersuchen, da stets mit verhältnismäßig hohen CN-Konzentrationen (und damit auch H-Atomkonzentrationen) gearbeitet werden mußte (kleine Nachweisempfindlichkeit).
In der vorliegenden Arbeit ist es auf Grund der sehr hohen Nachweisempfindlichkeit, verbunden mit der großen Zeitauflösung, erstmals möglich, die Reaktion (R1) isoliert zu betrachten. Unerwünschte Folgereaktionen, wie Reaktionen der Radikale untereinander oder mit Reaktionsprodukten können vernachlässigt werden, da die Stoßzeiten für die Folgereaktionen wegen der außerordentlich kleinen Radikalkonzentration weit über den Beobachtungszeiten für ($R1^o$) liegen (s. auch III.3.).
Die Reaktion von Wasserstoffatomen (die in (R1) gebildet werden) mit C_2N_2 nach

$$H + C_2N_2 \longrightarrow HCN + CN$$

ist bereits untersucht worden[40] und kann mit $k \approx 10^{10}$ $cm^3/molsec$ (zwischen 300 K und 500 K) die Messungen durch Nachlieferung von CN-Radikalen nicht stören. Die unter den vorliegenden Versuchsbedingungen während der Meßzeiten in dieser Reaktion entstehenden CN-Konzentrationen liegen weit unter 10^{-16} mol/cm^3.

Die in dieser Arbeit bei der Untersuchung der Reaktion ($R1^o$) beobachteten zeitlichen Abnahmen der CN (v = o)-Konzentrationen bei verschiedenen H_2-Zusätzen sind in Abb. 11 zu sehen.

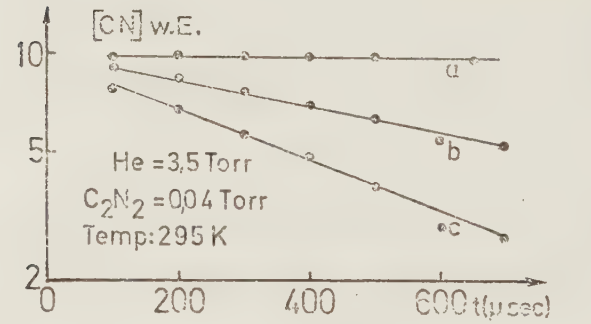


a) $[H_2] = 0$

b) $[H_2] = 8{,}81 \cdot 10^{-8}$

c) $[H_2] = 2{,}92 \cdot 10^{-7}$

d) $[H_2] = 3{,}81 \cdot 10^{-7}$



a) $[H_2] = 0$

b) $[H_2] = 1{,}25 \cdot 10^{-7}$

c) $[H_2] = 2{,}1 \cdot 10^{-7}$

Abb. 11: Gemessener zeitlicher Konzentrationsverlauf (logarithmisch) der CN(v=o)-Radikale bei Zusatz verschiedener H_2-Mengen. $[H_2]$ in mol/cm^3

Für die ersten 100 µs nach dem Photolyseblitz konnte keine spürbare Änderung der CN (v = o)-Konzentration beobachtet werden, weil möglicherweise die Abnahme der CN(v = 0)-Konzentration durch ($R1^o$) mit der Nachlieferung von CN(v = 0)-Radikalen aus höheren Schwingungsniveaus durch Relaxation etwa ausgeglichen wird (s. auch die beiden folgenden Abschnitte).

Für lange Reaktionszeiten ist dieser störende Relaxationseinfluß vernachlässigbar. Dann sind die höheren Schwingungsniveaus schon weitgehend entvölkert und können keine CN (v = o)-Radikale mehr nachliefern, so daß eine Abnahme der CN (v = o)-Konzentration infolge ($R1^o$) eintritt.

Man erhält

$$k_1^o = 7{,}2 \cdot 10^9 \text{ cm}^3/\text{molsec} \qquad \text{(bei 295 K)}$$

Die bei Variation der Reaktionstemperatur (295 K, 323 K, 356 K, 388 K) gefundenen verschiedenen k_1^o-Werte sind in Abb. 12 aufgetragen und zeigen, daß die Reaktion ($R1^o$) mit einer beträchtlichen Aktivierungsenergie abläuft.

Man gewinnt aus der Arrhenius-Auftragung einen Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante k_1^o von

$$k_1^o = 10^{13.8} \exp\left(-5{,}3 \frac{\text{kcal/mol}}{RT}\right) \text{cm}^3/\text{molsec}$$

Interessant erscheint hier auch ein Vergleich zu Untersuchungen über Halogenatomreaktionen [41-45] mit Wasserstoff, ist doch das CN-Radikal ein sogenanntes Pseudohalogen.

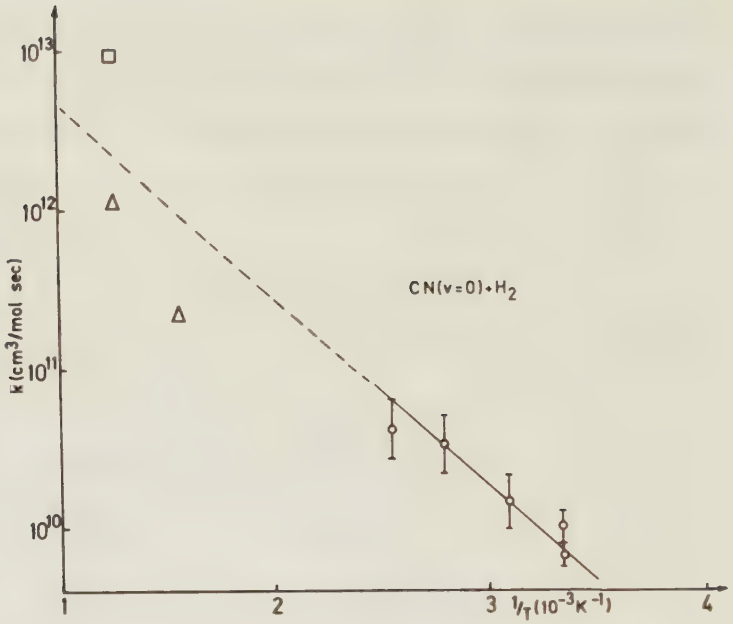


Abb. 12: Arrheniusdarstellung der Geschwindigkeitskonstanten k_1^o
"Δ", = Meßwerte von BODEN & THRUSH 1968 [38]
"□", = Meßwert von ROBERTSON & PEASE 1942 [39]

Bei Messungen von Fluoratomen mit Wasserstoff [47,48,49,50]

$$F + H_2 \longrightarrow HF + H \qquad \Delta H_R = -32 \text{ kcal/mol}$$

erhielt WARNATZ [48]

$$k_F = 10^{14.2} \exp\left(-1{,}6 \frac{\text{kcal/mol}}{RT}\right) \text{cm}^3/\text{molsec.}$$

Für das System Cl + H_2 sind in letzter Zeit auch Berechnungen der Potentialfläche bekanntgeworden [46], die zum Verständnis vom molekularen Ablauf der (Pseudo)Halogen -Wasserstoffreaktionen beitragen können.

Die Ergebnisse weichen allerdings noch stark von den experimentellen Daten ab.

Übereinstimmend erhalten die meisten Autoren für die Reaktion $Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$

$$\Delta H_R = + 1 \text{ kcal/mol} .$$

Sie bestimmten Aktivierungsenergien zwischen 5,5 und 5,9 kcal/mol und Vorfaktoren über 10^{13} cm^3/molsec. Deutlich wird hier die Ähnlichkeit im Reaktionsverhalten des CN-Radikals mit dem des Chloratoms, was sich später auch in anderen Reaktionen (s. Abschn. IV.2. - 5.) widerspiegeln wird.

1.2. Das System $CN(v \geq 1) + H_2$

Erhöhung der Translationsenergie der Reaktionspartner führt bei der Reaktion (R1)

$$CN(v = 0) + H_2 \longrightarrow HCN + H$$

zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Es liegt nahe zu fragen, inwieweit zusätzliche (innere) Energie z.B. in Form von Schwingungsenergie eines Reaktionspartners den Ablauf der Reaktion beeinflussen kann. So tragen zum Beispiel schwingungsangeregte CN-Radikale schon im 1. Schwingungszustand ($v = 1$) mehr zusätzliche Energie mit sich als Aktivierungsenergie in ($R1^o$) auftritt (Grundschwingungsfrequenz ν des CN-Radikals : $\nu = 2068{,}7\ cm^{-1} \hat{=} 5{,}9$ kcal/mol ; $E_A\ (R1^o) = 5{,}3$ kcal/mol)

Deshalb wurde das Reaktionsverhalten der CN (v = 1,2....5)-Radikale im System

$$CN\ (v = 1,....5) + H_2 \qquad (R_1^v)$$

in den einzelnen Schwingungsniveaus v beobachtet.

Die Beobachtungen ergaben, daß zwar in jedem einzelnen CN-Schwingungszustand ($1 \leq v \leq 5$) die Entvölkerungsgeschwindigkeit von der zugesetzten H_2-Menge abhängig war, doch folgten die CN(v)-Konzentrationen nicht einem einfachen Konzentrations-Zeit-Gesetz 1. Ordnung. (*s.* Abb. 13):

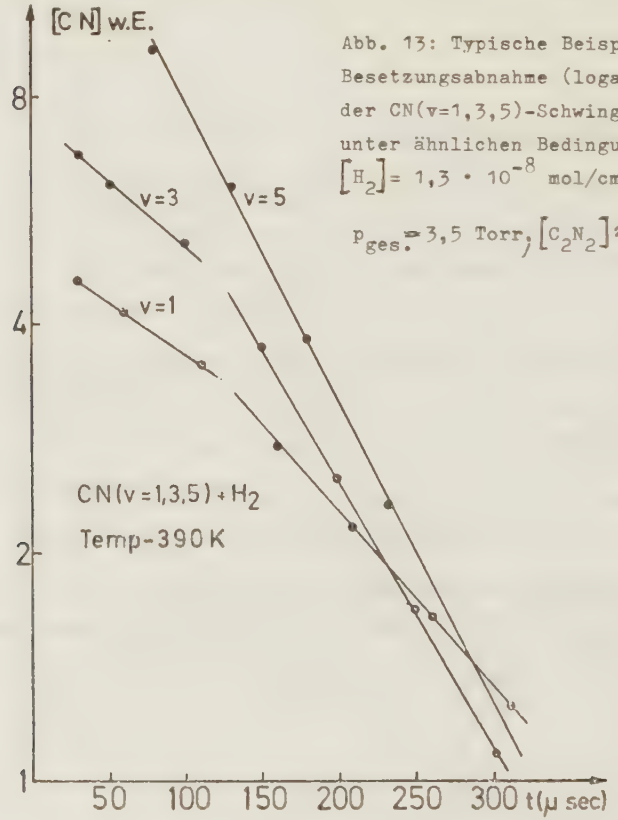


Abb. 13: Typische Beispiele der Besetzungsabnahme (logarithm.) der CN(v=1,3,5)-Schwingungsniveaus unter ähnlichen Bedingungen $[H_2] = 1{,}3 \cdot 10^{-8}$ mol/cm^3

$p_{ges.} \approx 3{,}5$ Torr, $[C_2N_2] \approx 0{,}1$ Torr

Für kleine "Reaktionszeiten"schien die "Reaktion" sehr viel langsamer zu verlaufen als für größere Zeiten ($t \approx 150 - 300\ \mu sec$); auch bestand kein linearer Zusammenhang zwischen den (sowohl für kurze als auch lange Zeiten bestimmten) Verbrauchsgeschwindigkeiten $\frac{d \ln [CN(v)]}{dt}$ der CN-Radikale und der zugesetzten H_2 Konzentration. (Nicht auszuschließen ist aber eine Uberlagerung zweier nach 1. Ordnung verlaufender Prozesse).

So kann ein Reaktionsmechanismus der Art

$$CN\ (v = 1,2,...5) + H_2 \longrightarrow HCN + H \qquad (R1^v)$$

nicht ausschließlich für die experimentellen Befunde verantwortlich sein.

Die Beobachtungen lassen sich aber besser verstehen, wenn man annimmt, daß in dem System CN (v) + H_2 zu einem gewissen Anteil Schwingungsrelaxation von angeregten CN-Radikalen an H_2 neben den Reaktionen ($R1^v$) vorliegt.

Offenbar handelt es sich hier um eine stufenweise Relaxation nach

$$CN\ (v) + H_2 \longrightarrow CN\ (v - 1) + H_2 \qquad (R2^v)$$

$$CN\ (v - 1) + H_2 \longrightarrow CN\ (v-2) + H_2 \qquad \text{usw.}$$

da in jedem beobachteten Schwingungsniveau zunächst (für kleinere Zeiten $o < t < 150\,\mu s$) fast gar keine CN-Konzentrationsänderung bemerkbar war (d.h. gleichzeitige Bevölkerung aus höher liegenden Niveaus und Entvölkerung in tiefer liegende).

Die Reaktionsgleichungen ($R2^v$) führen auf ein Differentialgleichungssystem v-ten Grades, bei dem keiner der Koeffizienten k_2^v bekannt ist. Dieses System läßt sich deshalb mit Hilfe der aus den Experimenten gewonnenen Information nicht vollständig lösen. Das heißt, man kann im System CN (v = 1,2...) + H_2 mit der verwendeten Meßmethode noch nicht endgültig zwischen Reaktion ($R1^v$) und Relaxation ($R2^v$) unterscheiden.

Für den Grenzfall aber, daß ein Niveau nicht durch gleichzeitige Relaxation aus höheren Niveaus bevölkert wird, sondern nur durch Reaktion und Desaktivierung verarmt, kann man die Summe $k_1^v + k_2^v$ der Reaktions- und der Relaxationskonstante bestimmen. Einen solchen Fall findet man näherungsweise bei der Untersuchung des 5. angeregten CN-Schwingungszustandes verwirklicht (s. Abb. 13).

Die bei der Blitzphotolyse entstehenden schwingungsangeregten CN-Radikale sind nämlich in höheren Schwingungsniveaus ($v > 5$) in immer kleineren Konzentrationen vertreten, so daß der Anteil der Relaxation aus höheren ($v > 5$) Niveaus in das 5. Schwingungsniveau hinein eine nicht sehr starke Rolle spielen wird. Damit

wird das zeitliche Verhalten der CN (v = 5)-Konzentration im wesentlichen durch Prozesse wie ($R1^5$) und ($R2^5$) bestimmt.

$$CN\ (X^2\Sigma,\ v = 5) + H_2 \begin{cases} \nearrow HCN + H & (R1^5) \\ \searrow CN\ (X^2\Sigma,\ v = 4) + H_2 & (R2^5) \end{cases}$$

Tabelle 4 zeigt die bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Werte von $(k_1^5 + k_2^5)$:

Temp. (K)	295	327	359	395
$(k_1^5 + k_2^5)$				
$\cdot 10^{11} \cdot cm^3/molsec$	1,1	1,2	2,8	2,83
	$\pm$0,3	$\pm$ 0,4	$\pm$ 0,8	$\pm$0,8

Für die anderen Niveaus (v = 1,....4) mißt man viel zu kleine Werte für $(k_1^v + k_2^v)$, da ja laufend Radikale von höheren Niveaus nachgeliefert werden. Dennoch ist in allen Fällen stets $(k_1^v + k_2^v) > 8 \cdot 10^{10}\ cm^3/molsec.$ (v = 1,...5).

1.3. Abschätzung des Relaxationsanteils

In den letzten Jahren sind verschiedene Theorien entwickelt worden, die eine quantitative Erfassung von Energieübertragungsprozessen schwingungsangeregter Teilchen durch Stoß mit einem Stoßpartner zu ermöglichen suchen (LANDAU-TELLER; SCHWARTZ, SLAWSKY & HERZFELD (SSH) [51]; SHARMA [52,53].

Danach kann die von einem Molekül AB übertragene Schwingungsenergie entweder in Translationsenergie (V-T-Prozeß) oder in Schwingungsenergie von CD (V-R-Prozeß) umgewandelt werden:

$$AB(v_i) + CD \longrightarrow AB(v_f) + CD \qquad \text{(R3a)}$$

$$AB(v_i) + CD(v_i') \longrightarrow AB(v_f) + CD(v_f') \qquad \text{(R3b)}$$

$$AB(v_i) + CD(J_i) \longrightarrow AB(v_f) + CD(J_f) \qquad \text{(R3c)}$$

$$\Big\} \pm \Delta E$$

Natürlich werden in realen Systemen auch alle drei Prozesse gleichzeitig möglich sein.

Allen Theorien gemeinsam ist als Ergebnis die starke Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_3 der Energieübertragung (R3) vom Grad der Desaktivierung, d.h. von $\Delta v = v_i - v_f$ und der Überschußenergie ΔE : je größer Δv und ΔE, desto kleiner sollte k_3 sein.

Im Falle eines V-T-Prozesses gewinnt man für die Abhängigkeit der Konstanten k_{3a} vom Schwingungszustand v_i

$$k_{3a}(v_i \longrightarrow v_i - 1) = v_i \overset{\alpha}{} k_{3a}(v_i = 1)$$

wobei $\alpha = 1$ bei einem harmonischen Oszillator und $\alpha > 1$ bei einem anharmonischen Oszillator wie dem CN-Radikal ist. Allerdings zeigen die Meßergebnisse im System CN(v) + H_2 keine ausgeprägten Unterschiede für verschiedene Quantenzahlen $1 \leq v \leq 5$.

Die Temperaturabhängigkeit eines V-T-Prozesses (R3a) kann dargestellt werden durch

$$\log k_{3a} \sim T^{-1/3}$$

Zieht man bereits bekannte Daten über Schwingungsrelaxation durch Energieübertragung auf Translationsfreiheitsgrade in ähnlichen Systemen [34,35] (CO+H_2 , CO+He, ν(CO) = 2143 cm^{-1}, ν(CN) = 2069 cm^{-1}) zum Vergleich heran, so gelangt man dort zu k_{3a}- Werten zwischen 10^7 und 10^9 cm^3/molsec. Wenn im System CN(v) + H_2 ein wesentlicher Anteil der Relaxation über einen zu (R3a) analogen Kanal erfolgte, so wäre dafür eine Relaxationskonstante von sicherlich $k_2^v > 10^7$ zu erwarten. Der in den Experimenten am System CN(v) + H_2 überstrichene Temperaturbereich ergibt für $T^{-1/3}$ Werte zwischen 0,14 und 0,16, also immerhin eine Änderung um rund 15 %. Dies müßte sich in einer Änderung von k_2^v mit der Temperatur um mindestens eine Größenordnung auswirken.

Ein solch starker Einfluß der Temperatur konnte den Meßdaten nicht entnommen werden (s. Tabelle 4). Daraus folgt, daß für die rasche Abnahme der CN($v \geqslant 1$)-Konzentration in Gegenwart von H_2 eine Relaxation von CN(v) an H_2 in einem V-T-Prozeß nicht die entscheidende Rolle spielen wird, setzt man die Gültigkeit

der Theorien im vorliegenden Fall voraus.

Für den Energieaustausch Schwingung-Schwingung (V-V-Prozeß, (R3b)) liegen die Übergangswahrscheinlichkeiten im allgemeinen niedriger als für V-T-Prozesse, es sei denn, die Energieübertragung geschieht zwischen zwei in ihrer Frequenz dicht beieinanderliegenden Schwingungen (Grenzfall : Resonanz, $\Delta E = 0$). Dann kann die Desaktivierungskonstante um Größenordnungen höher als die für V-T-Prozesse sein. So steigt zum Beispiel die Übergangswahrscheinlichkeit für Energieübertragung von schwingungsangeregtem CO von $2{,}2 \cdot 10^{-7}$ (mit O_2 , $\Delta E = 587$ cm^{-1}) [54] auf 10^{-3} (mit CD_4 (ν_1) , $\Delta E = 58$ cm^{-1}) [55].

Das Wasserstoff-Molekül liegt mit seiner Grundschwingung von $\nu = 43595$ cm^{-1} [32] und damit $\Delta E = 2336$ cm^{-1} weit von einer Resonanz zum CN-Radikal ($\nu = 2069$ cm^{-1}) entfernt. Eine 2-Quanten-Übertragung ist im allgemeinen - außer in unmittelbarer Resonanznähe - ebenfalls sehr unwahrscheinlich.

Im Falle CN + H_2 bleibt für einen solchen 2-Quanten-Übergang immer noch ein $\Delta E = 257$ cm^{-1}, so daß hier ein V-V-Prozeß ausgeschlossen werden kann.

Die theoretische und experimentelle Behandlung des Energieaustausches von Schwingungs- in Rotationsenergie (R3c) sind bislang weniger weit fortgeschritten. Dennoch gibt es deutliche Hinweise darauf, daß Molekülrotation durchaus eine Rolle in Stoßprozessen spielen kann, in denen Schwingungsanregung relaxiert wird [56,57]. Es überrascht nicht, daß V-R-Prozesse in Systemen mit Hydriden und Deuteriden verhältnismäßig wahrschein-

lich sind, da dort eine große Änderung der Rotationsenergie mit einer nur kleinen Änderung der Rotationsquantenzahl einhergeht. Die Forderung nach Drehimpulserhaltung wirkt dann weniger beschränkend. Die Übergangswahrscheinlichkeiten liegen z.B. für das System

$CO(v=1)+para\text{-}H_2(J=2) \longrightarrow CO(v=o)+H_2(J=6)+\Delta E = 88\ cm^{-1}$

bei 10^{-7} [59] und für das System

$CO_2(01^10)+ ortho\text{-}H_2(J=1) \longrightarrow CO_2(00^0O)+H_2(J=3)+\Delta E = 81\ cm^{-1}$

bei $5 \cdot 10^{-3}$ (berechnet u. gemessen) [58,60] und sind stark von ΔJ und ΔE abhängig.

Für einen Prozeß der Art

$$CN(v) + H_2(J=2) \longrightarrow CN(v-1) + H_2(J=6)$$

ist $\Delta E = 120\ cm^{-1}$; und damit wäre die Übergangswahrscheinlichkeit sicher kleiner als 10^{-7}, so daß auch ein V-R-Übergang im CN + H_2-System unwahrscheinlich wird.

Zusammengefaßt ergibt sich: Für das rasche Verschwinden der CN(v)-Konzentrationen in den einzelnen Schwingungsniveaus bei Anwesenheit von H_2 sind sowohl Relaxationsprozesse als auch Reaktion verantwortlich. Für die Relaxation werden hauptsächlich V-T-Prozesse verantwortlich sein, während V-R und V-V-Übergänge wegen ihrer geringen Wahrscheinlichkeit nicht ins Gewicht fallen. Der überwiegende Anteil des CN(v)-Verbrauchs in einem Schwingungsniveau muß aber der Reaktion ($R1^v$) zugeschrieben werden; denn der verhältnismäßig hohe Wert von 10^{11} cm^3/molsec

für die Summe aus Reaktions- und Relaxationskonstante $k_1^5 + k_2^5$ kann nicht zur Hauptsache mit Relaxationseffekten erklärt werden (s.oben). Einen weiteren Hinweis dafür, daß zumindest $k_2^1 \leq k_1^o$ ist, gibt die Beobachtung des CN(v=o)-Konzentrationsverlaufs. Hier bleibt die Konzentration für 100- bis 200 µsec trotz Zusatz von H_2 fast konstant. Erst nachdem alle angeregten Schwingungsniveaus entleert sind, beginnt sich die Reaktion

$$CN\ (v = o) + H_2 \longrightarrow HCN + H$$

durch Abnahme der CN (v = o) Konzentration bemerkbar zu machen (s. IV.1.1.). Unter der Annahme, daß $[CN\ (v = 1)] \approx [CN(v=o)]$ gilt (s. Abschn. III.2 ; zur normalen Besetzung kommt noch ein Konzentrationsanteil durch Relaxation aus höheren Zuständen hinzu), müßte dagegen für $k_2^1 > k_1^o$ ein vorübergehendes Anwachsen der CN-Konzentration im Schwingungsgrundzustand beobachtbar sein.

Somit läßt sich als untere Grenze für die Geschwindigkeitskonstante k_1^1 (wegen $k_1^1 + k_2^1 > 8 \cdot 10^{10}$ cm^3/molsec) ein Wert von

$$k_1^1 \geq 4 \cdot 10^{10}\ \text{cm}^3/\text{molsec} \qquad (295\ \text{K})$$

angeben, der deutlich über dem Wert k_1^o für die Reaktion der nicht angeregten Radikale liegt.

Dies läßt den Schluß zu, daß zur Überwindung einer Schwellenenergie bei (R1) wenigstens teilweise innere Energie in Form von Schwingungsenergie eines Reaktionspartners eingesetzt werden kann. Das muß nicht immer der Fall sein, wie später am Beispiel der Reaktion CN + O_2 (s. Abschn. IV.5) gezeigt wird.

2. Das System CN + CH_4

Als weiteres Beispiel einer Abstraktionsreaktion wurden die Reaktionen

$$CN(X^2\Sigma^+,\ v=0,1....5) + CH_4(X^1A_1) \longrightarrow HCN(X^1\Sigma^+) + CH_3(X^2A_2'')$$

untersucht. Die verwendeten CH_4-Konzentrationen lagen im Bereich von $3{,}7 \cdot 10^{-2}$ Torr bis $4{,}7 \cdot 10^{-1}$ Torr, die Reaktionstemperatur wurde zwischen 295 K und 397 K variiert. Bei der Photolyse des Gemisches aus C_2N_2, CH_4 und He muß bedacht werden, ob durch den Photolyseblitz nicht nur C_2N_2 in CN dissoziiert wird, sondern auch angeregte Methanmoleküle entstehen, die die untersuchten Reaktionen stören könnten. Da Methan aber erst unterhalb von 1 500 Å zu absorbieren beginnt[30] und die photolytische Strahlung auf Wellenlängen > 1 650 Å beschränkt ist, kann diese Möglichkeit ausgeschlossen werden.

2.1. Die Reaktion CN(v=o) + CH_4

Zunächst wurde die Geschwindigkeitskonstante k_4^o für die Reaktion von CN-Radikalen im Schwingungsgrundzustand mit CH_4 bestimmt:

$$CN(X^2\Sigma^+,\ v=o) + CH_4 \longrightarrow HCN + CH_3 \quad \Delta H_R = -15{,}3 \text{ kcal/mol } (R_4^o).$$

Den für verschiedene CH_4-Konzentrationen gemessenen zeitlichen Verlauf der CN (v=o)-Konzentration zeigt die Abb. 14

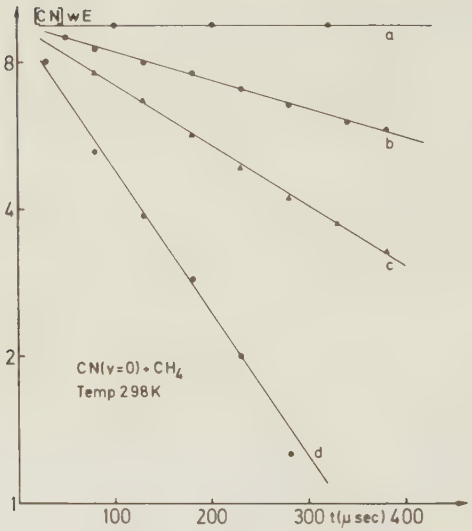


Abb. 14: Gemessener zeitlicher Konzentrationsverlauf von CN(v=o) bei Zugabe von a) = $[CH_4]$ = o

b) $[CH_4] = 1{,}1 \cdot 10^{-8}$ mol/cm^3

c) $[CH_4] = 1{,}9 \cdot 10^{-8}$ mol/cm^3

d) $[CH_4] = 3{,}52 \cdot 10^{-8}$ mol/cm^3

Man erhält für k_4^o bei Zimmertemperatur

$$k_4^o = 1{,}7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3/\text{mol sec.}$$

Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen (323 K, 390 K) liefern die in Abb. 15 eingezeichneten Werte.

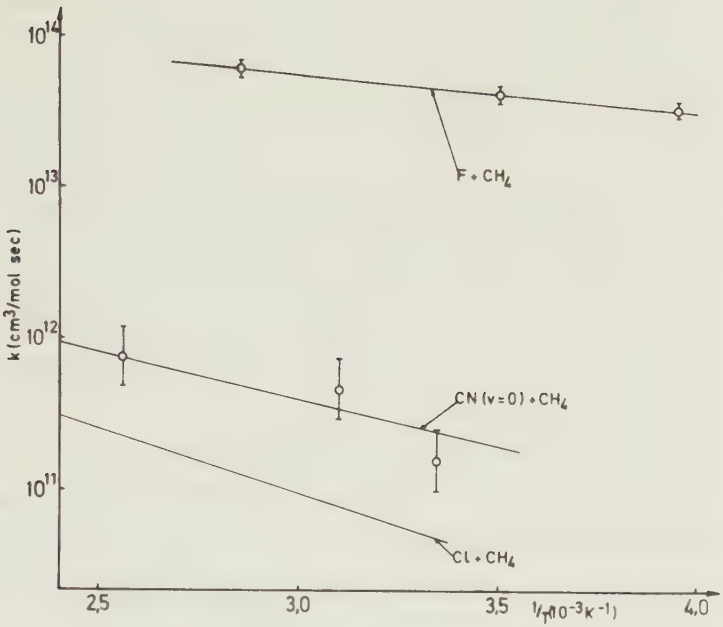


Abb. 15: Arrhenius-Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten für CN(v=o) + CH_4
F + CH_4 Meßwerte aus [66]
Cl + CH_4 berechnet aus [29]

Aus der Arrhenius-Darstellung ergibt sich

$$k_4^o = 10^{13.5} \exp(-\frac{2,9 \text{ kcal/mol}}{RT}) \text{ cm}^3/\text{molsec}.$$

BULLOCK & COOPER[61] finden in Pulsradiolyseexperimenten für die Reaktion (R_4^o) einen etwas kleineren Vorfaktor von $A = 10^{13.11}$ cm³/molsec und eine kleinere Aktivierungsenergie von E_A = 2 kcal/mol. Dennoch lassen sich ihre Werte nicht ein-

fach mit den in dieser Arbeit angegebenen (insbesondere nicht für die weiter unten behandelten Reaktionen schwingungsangeregter Teilchen) in Verbindung bringen, da sehr unterschiedliche Versuchsbedingungen vorliegen. B & C arbeiten mit einer statischen Apparatur bei etwa 10^4-mal größerer CN-Radikalkonzentration und auch höheren Reaktandenzusätzen (10^2 bis 10^3-fach) in 1 atm Argon, so daß Folgereaktionen nicht auszuschließen sind; zudem können auch Ionenreaktionen einen unerwünschten Einfluß haben. Von ähnlichen Radiolyseexperimenten mit CN-Radikalen weiß man, daß das Vorliegen eines CN-Ar-Komplexes die Beobachtungen beeinflussen kann.

Deutlich wird aus den Ergebnissen für ($R4^o$) hier wieder die Verwandtschaft des CN-Radikals zu den Halogenatomen. Für die zu ($R4^o$) analogen Reaktionen:

$$Cl + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3$$

$$F + CH_4 \longrightarrow HF + CH_3$$

liegen übereinstimmende Angaben über die Geschwindigkeitskonstanten vor. So findet man für die Chlorreaktion Vorfaktoren bei $A = 10^{13.5}$ cm^3/molsec und Aktivierungsenergien bei $E_A = 3{,}8$ kcal/mol [62-64], für die Fluorreaktion $A = 10^{14}$ cm^3/molsec und $E_A = 1{,}2$ kcal/mol [45,65,66,67]. Wie auch bei der Reaktion von CN mit H_2 steht hier das CN-Radikal in seinem Reaktionsverhalten dem Cl-Atom näher (siehe Abb. 15).

2.2. Das System CN ($v \geq 1$) + CH_4

Das deutliche Vorhandensein einer - wenn auch im Vergleich zur Reaktion mit H_2 viel kleineren - Aktivierungsenergie läßt vermuten, daß erhöhte innere Energie eines Reaktanden die Reaktion (R4) beschleunigen kann.
Betrachtet man das Reaktionsverhalten schwingungsangeregter CN-Radikale im System CN($v \geq 1$) + CH_4, so findet man eine übersichtlichere Situation als im System CN ($v \geq 1$) + H_2 vor.

Anscheinend liegt hier keine oder nur geringe Störung durch Relaxation vor. In allen beobachteten CN-Schwingungsniveaus ist eine stetige Abnahme der Besetzung bei Zugabe von CH_4 zu verzeichnen.
Eine Bevölkerung eines Schwingungsniveaus aus höheren Zuständen, was sich in einer scheinbaren "Verlangsamung" der Reaktionsgeschwindigkeit (wie im System CN + H_2) bemerkbar gemacht hätte, konnte nicht festgestellt werden.* Deshalb wurde Relaxation von

*Diese Tatsache muß nicht von vornherein als Beweis für das Fehlen von Relaxation gelten. Bei Vorliegen bestimmter Werte für Relaxations- und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kann durchaus eine scheinbare einfache exponentielle Besetzungsabnahme der Schwingungszustände durch gleichzeitige Reaktion und Relaxation beobachtbar sein. Dies zeigt die Betrachtung eines einfachen 3-Stufen-Modells. Eine Störung der Messungen durch Relaxation würde aber bei den hohen (bis fast 10^{12} cm^3/molsec) gemessenen k_4^v-Werten ungewöhnlich hohe (10^{-3} bis 10^{-2}) Desaktivierungswahrscheinlichkeiten voraussetzen.

CN ($v \gg 1$) an CH_4 gegenüber den Reaktionen

$$CN\ (v = 1,2,\ldots 5) + CH_4 \longrightarrow HCN + CH_3 \qquad (R4^v)$$

vernachlässigt.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Anregungszustand v der CN-Radikale ist der Tabelle 5 zu entnehmen

v	0	1	2	3	4	5
k_4^v $10^{11} cm^3/molsec$	1,7 ±0,4	6,5 ± 2,0	9,5 ± 2,5	9 ± 2,5	9 ± 2,5	9,3 ± 2,5

Tabelle 5: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_4^v vom CN-Anregungszustand v (bei 294 K)

Deutlich ist ein Anstieg in der Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang vom Grund- in den 1. angeregten Schwingungszustand des CN-Radikals zu verzeichnen, ein weiterer, weniger ausgeprägter Sprung beim Übergang zum 2. angeregten Schwingungsniveau. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bleibt dann für noch höhere Anregung konstant (Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen).

Betrachtet man die für die Reaktionen CN + H_2 und CN + CH_4 gefundenen Ergebnisse, nämlich Reaktionsbeschleunigung bei Schwingungsanregung des CN-Radikals, unter dem Gesichtspunkt eines dynamischen Modells für den Reaktionsablauf (POLANYI [68,69]), so erscheinen sie nicht sehr ungewöhnlich.

Das Modell beschreibt den Reaktionsablauf an Hand des "Weges" der Teilchen über die Potentialhyperfläche. Trajektorien-Rechnungen zeigen, daß für exotherme Reaktionen der Art

$$AB + CD \longrightarrow ABC + D \qquad (R5)$$

eine etwa vorhandene Energieschwelle im "Eingangstal" liegen wird. Translationsenergie ist dann die entscheidende Größe, die zur Überwindung der Schwelle beiträgt, während Schwingungsenergie eher in der Lage ist, eine Energieschwelle im "Ausgangstal" zu bewältigen. Weiter zeigen die Rechnungen, daß in Reaktionen wie

$$ABC + D \longrightarrow AB + CD \qquad (R6)$$

Reaktionsenergie weitgehend in der neu geknüpften Bindung C-D als Schwingungsenergie auftritt [70]. Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität verlangt dann für die Rückreaktion (R -6) eine sehr starke Reaktionsbeschleunigung, wenn C-D schwingungsangeregt ist. (R -6) ist mit (R5) vergleichbar.

Auf die vorliegenden Fälle ($CN(v)+H_2$, $CN(v)+CH_4$) übertragen, bedeutet dies, daß Schwingungsenergie im CN-Radikal - im Gegensatz zu Schwingungsenergie auf H_2 oder CH_4 - keinen wesent-

lichen Beitrag zur Reaktionsbeschleunigung liefern sollte. Dies ist in Übereinstimmung mit den hier gefundenen Ergebnissen, wonach der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit bei CN-Schwingungsanregung geringer ist als auf Grund des Verhältnisses von scheinbarer Aktivierungsenergie zur CN-Anregungsenergie erwartet werden könnte.

CN-Reaktionen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen

Der Angriff des CN-Radikals an Kohlenwasserstoffmolekülen mit einer Doppel- oder Dreifachbindung wurde an Hand von CN-Reaktionen mit den einfachen Kohlenwasserstoffen Äthylen und Azetylen beobachtet.

Aus Untersuchungen von Fluor- und Chloratom-Reaktionen mit C_2H_4 und C_2H_2 weiß man, daß sie fast ohne Aktivierungsenergie ablaufen und sehr schnell sind. [29,71,72,73,74]

Sollte das CN-Radikal sich ähnlich wie ein Halogenatom verhalten, so böten die Reaktionen CN + C_2H_4, CN + C_2H_2 eine gute Möglichkeit, den Einfluß von Schwingungsenergie auf den Ablauf von Reaktionen mit verschwindender Aktivierungsenergie zu untersuchen.

3. Das System CN + C_2H_4

3.1. Die Reaktion CN(v=0) + C_2H_4

PAUL & DALBY [23] konnten in ihren Blitzlichtphotolyseexperimenten am C_2N_2-Äthylen-System keine quantitativen Daten für die Reaktion

$$CN(X^2\Sigma^+,\ v = o) + C_2H_4(X^1A_g) \longrightarrow \text{Prod.} \qquad (R7^o)$$

ermitteln; die CN-Absorption verschwand schon bei kleinsten Zusätzen von C_2H_4.

Man hat es bei der Reaktion ($R7^o$) also mit einer außerordent-

lich schnellen Reaktion zu tun.
Das in dieser Arbeit verwendete Photolysesystem mit hoher Zeitauflösung ermöglicht es, derartig schnelle Reaktionen in ihrem zeitlichen Ablauf zu verfolgen.
Die zur Untersuchung von (R7) benutzten C_2H_4-Konzentrationen lagen im Bereich von $7{,}2 \cdot 10^{-3}$ bis $2{,}1 \cdot 10^{-2}$ Torr.

Äthylen absorbiert zwar bereits im Photolysewellenlängenbereich $\lambda < 2\,100$ Å (C_2H_4 (X) $\longrightarrow$ C_2H_4 (A)). Man kann aber davon ausgehen, daß sich nach dem Photolyseblitz nur ein kleiner Bruchteil ($\sim 10^{-3}$) der C_2H_4-Moleküle in einem angeregten Zustand befindet. Die Stoßzeiten zwischen CN-Radikalen (Konzentration $< 10^{-11}$ mol/cm^3) und angeregten C_2H_4-Molekülen (Konzentration $< 10^{-12}$ mol/cm^3) liegen dann mehrere Größenordnungen über den hier erforderlichen Meßzeiten, so daß durch angeregtes C_2H_4 die Messung nicht gestört werden kann.

Der Reaktionsweg für (R7) ist noch nicht gesichert. Wohl vermuten mehrere Autoren [23,61] eine Additionsreaktion nach

$$CN + C_2H_4 \longrightarrow CNC_2H_4$$

analog den Halogenatomadditionsreaktionen, doch ist auch die Austauschreaktion

$$CN + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_3CN + H \qquad (R7_A)$$

nicht auszuschließen. Eine Aussage über die Reaktionswärme der Austauschreaktion läßt sich durch den Vergleich der Bin-

dungsenergien von Chlor, Fluor und der CN-Gruppe an Kohlenwasserstoffen, z.B. an der Methylgruppe, gewinnen. Es ist $D(CH_3\text{-}Cl) = 80$ kcal/mol, $D(CH_3\text{-}F) = 108$ kcal/mol und $D(CH_3\text{-}CN) = 122$ kcal/mol[31] und damit hier das CN noch wesentlich stärker als das Fluor gebunden. Die Reaktion

$$F + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_3F + H$$

wird mit $\Delta H_R = -11$ kcal/mol schon exotherm. Setzt man auch im Falle des Äthylen eine noch stärkere Bindung der CN-Gruppe (im Vergleich zu Fluor) voraus, so kann man für ($R7_A$) mit einer noch kleineren (im Vergleich zu Fluor) Reaktionsenthalpie als $\Delta H_R = -11$ kcal/mol, also Exothermizität, rechnen.

Die Abnahme der CN(v=o)-Konzentration verläuft bei Zusatz von C_2H_4 unter den gegebenen Versuchsbedingungen streng nach 1. Ordnung. Relaxationserscheinungen wie bei der Reaktion von CN mit H_2 sind nicht zu verzeichnen. (Begründung wie bei IV.2.)

Für Zimmertemperatur erhält man einen Wert für k_7^o von

$$k_7^o = 3{,}5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{molsec} \qquad \text{(bei 298 K)}$$

Der bei Zimmertemperatur schon recht hohe Wert für die Geschwindigkeitskonstante ließ vermuten, daß Reaktion ($R7^o$) keine große Aktivierungsenergie erfordert. Die Bestimmung

von k_7^o bei 395 K erbrachte einen Wert von

$$k_7^o = 3{,}2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{molsec} \qquad \text{(bei 395 K)}$$

also innerhalb der Fehlergrenzen keine Änderung gegenüber dem Zimmertemperaturwert. Die Reaktion ($R7^o$) läuft demnach ohne meßbare Aktivierungsenergie ab.

3.2. Die Reaktionen CN (v = 1,....5) + C_2H_4

Man hätte erwarten können, daß **keine** Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mehr eintritt, wenn dem System zusätzlich innere Energie in Form von Schwingungsenergie eines Reaktionspartners zugeführt wird.
Die Messungen an den Reaktionen

$$CN\ (X^2\Sigma^+,\ v = 1,....5) + C_2H_4 \longrightarrow \text{Prod.} \quad (R7^v)$$

zeigten dennoch eine deutliche Reaktionsbeschleunigung bei Erhöhung der Schwingungsenergie der CN-Radikale (s. Abb. 16,17) Der hohe Wert von $k_7^5 = 1{,}5 \cdot 10^{14}$ cm^3/molsec (bei 295 K) bedeutet, daß nahezu jeder gaskinetische Stoß zwischen einem CN (v = 5)-Radikal und einem C_2H_4-Molekül zur Reaktion führt.

BULLOCK & COOPER [61] beobachteten dagegen nur einen geringfügigen Anstieg (15 %) der Reaktionsgeschwindigkeit von $k_7^o = 1{,}2 \cdot 10^{14}$ cm^3/molsec auf $k_7^4 = 1{,}4 \cdot 10^{14}$ cm^3/molsec.

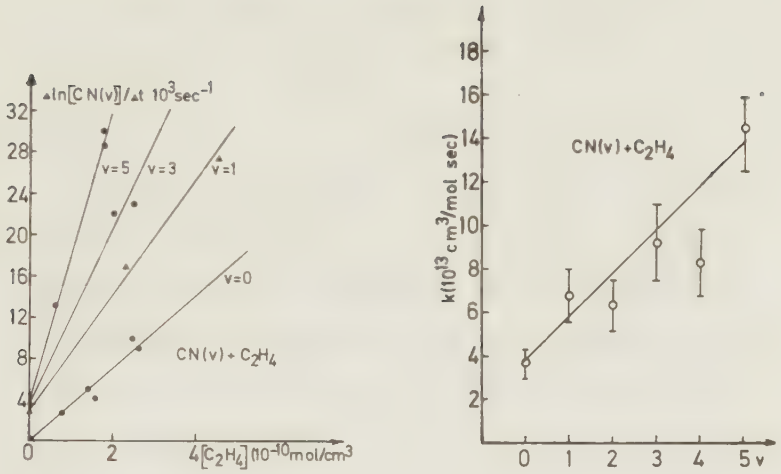


Abb. 16: a) Stern-Volmer Auftragung für CN(v=o,1,3,5) + C_2H_4
b) Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Schwingungszustand des CN-Radikals

Die Ursache für die Diskrepanz zwischen ihren Angaben und den in dieser Arbeit bestimmten Werten ist noch unklar, kann aber vielleicht mit ihren unterschiedlichen Versuchsbedingungen (s. auch Abschn. IV.2.1.) in Verbindung gebracht werden, unter denen auch Radikal-Radikal-Reaktionen möglich sind, welche zu einem erhöhten Verbrauch auch der nichtangeregten Radikale führen können.

Der Temperatureinfluß (Temperaturbereich 295 K - 396 K) auf das Reaktionsverhalten des angeregten CN-Radikals wurde ebenfalls geprüft; man erhält bei 396 K einen Wert für z.B. k_7^4 von

$$k_7^4 = 9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{molsec} \qquad \text{(bei 396 K)}$$

Damit war im Rahmen der Fehlergrenzen keine signifikante Änderung des Reaktionsverhaltens feststellbar. Dies überrascht nicht, wenn man das Fehlen jeder Aktivierungsenergie für die Reaktion ($R7^o$) nicht angeregter Teilchen bedenkt.

IV.4. Das System CN + C_2H_2

Für die Reaktionen des CN-Radikals mit Azetylen ist von HERRON et al.[75] der Reaktionsweg

$$CN(X^2\Sigma^+) + C_2H_2(X^1\Sigma^+) \longrightarrow C_2HCN + H \qquad (R8)$$

vorgeschlagen worden, während SAFRANY & JASTER[76] außerdem die Abstraktionsreaktion

$$CN + C_2H_2 \longrightarrow HCN + C_2H \qquad (R9)$$

nicht ausschließen. Nach neueren Messungen von OKABE[77] beträgt die Bindungsenergie eines H-Atoms im Azetylen $D(C_2H - H) = 127$ kcal/mol[77], die des H-Atoms im HCN $D(H - CN) = 120$ kcal/mol[31]. Damit wird die Reaktion (R9) mit mindestens $\Delta H_R = +7$ kcal/mol endotherm.

Dagegen läßt sich für die Austauschreaktion (R8) eine leicht negative Reaktionsenthalpie abschätzen. Das CN-Radikal ist nämlich zum C_2H-Radikal isoelektronisch, so daß man in (R8) das Reaktionsprodukt C_2HCN auch als Derivat des Dicyans C_2N_2 ansehen kann. Unter der Annahme, daß $D(NC-CN) \approx D(C_2H-CN)$ ist, erhält man mit $D(CN-CN) = 128$ kcal/mol für die Reaktion (R8) ein ΔH_R von $\Delta H_R \approx -1$ kcal/mol, jedenfalls eine sehr viel kleinere Reaktionsenthalpie als in (R9). Damit erscheint (R8) energetisch gegenüber (R9) wahrscheinlicher. Dies wird auch gestützt durch die Tatsache, daß viele bisher bekannte

Atomreaktionen mit Azetylen über einen Zwischenkomplex als Austauschreaktion

$$A + C_2H_2 \quad (\longrightarrow \quad AC_2H_2^+) \longrightarrow \quad AC_2H + H$$

unter Abspaltung eines H-Atoms verlaufen [29,78,76]. Schon der Unterschied in der Nullpunktsenergie zwischen C_2H_2 und C_2HD läßt die Austauschreaktion exotherm werden [79].

4.1. Die Reaktion CN (v = 0) + C_2H_2

Die Messungen der CN-Reaktion mit Azetylen im Schwingungsgrundzustand des CN-Radikals wurden mit Azetylenkonzentrationen von $5{,}8 \cdot 10^{-3}$ Torr bis $2{,}3 \cdot 10^{-2}$ Torr im Temperaturbereich zwischen 259 K und 397 K ausgeführt.

Störungen von vom Photolyselicht angeregten C_2H_2-Molekülen können aus den in IV.4.1. erwähnten Gründen ausgeschlossen werden (bei den benutzten C_2H_2-Konzentrationen ist sicher $C_2H_2^*/C_2H_2 < 10^{-3}$).

Auch bei der Untersuchung der Reaktion (R^8) waren keine Relaxationserscheinungen beobachtbar.

Es zeigt sich, daß die Reaktion

$$CN(v=o) + C_2H_2 \ (\longrightarrow \ CNC_2H_2^+) \longrightarrow CNC_2H + H \qquad (R^{8o})$$

bei Zimmertemperatur etwa gleichschnell wie die Reaktion CN + C_2H_4 (R7) verläuft.

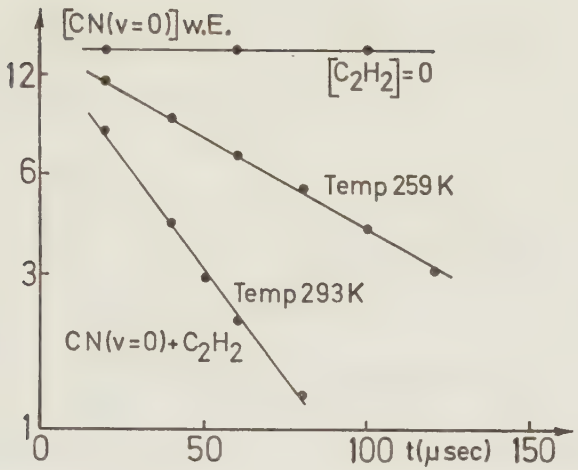


Abb. 17: gemessene unterschiedlich schnelle Abnahme der CN(v=o)-Konzentration durch Reaktion mit C_2H_2 bei zwei verschiedenen Temperaturen. $[C_2H_2] = 6{,}5 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^3
$p_{ges} = 3{,}5$ Torr.

Die Messungen ergaben

$$k_8^o = 3{,}9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{molsec} \qquad \text{(bei 295 K)}$$

Im Gegensatz zu (R7) war aber ein Temperatureinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar. Messungen bei einer tieferen Temperatur ergaben eine Geschwindigkeitskonstante, die deutlich kleiner als bei 295 K war:

$$k_8^o = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{molsec} \qquad \text{(bei 259 K)}$$

Die beiden k_8^o - Werte für 295 K und 259 K lassen nur eine vorsichtige Abschätzung einer Aktivierungsenergie von

$$E_A \approx 1....2 \text{ kcal/mol}$$

zu.

Ein Vergleich der für ($R8^o$) gewonnenen Ergebnisse mit solchen für Halogenatom-Reaktionen mit **Azetylen** erweist sich als schwierig, da nur wenige Daten über diese Reaktionen vorliegen [80].

4.2. Die Reaktionen CN (v = 1,2..5) + C_2H_2

Will man die Reaktionen schwingungsangeregter CN-Radikale mit **Azetylen** untersuchen, so gelangt man in den Grenzbereich der apparativen Möglichkeiten.

Trotz noch kleinerer Reaktandenkonzentrationen

($[C_2H_2] = 5 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ Torr)

ließen sich die Reaktionen

$$CN\ (v = 1,....5) + C_2H_2 \longrightarrow \text{Prod.} \qquad (R8^v)$$

kaum noch verfolgen.

Für Zimmertemperatur können aber untere Grenzen der k_8^v mitgeteilt werden:

$$k_8^v \geq 1{,}5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3/\text{molsec} \qquad (295 \text{ K}, v = 1,...5)$$

Möglicherweise läßt sich die Reaktionsbeschleunigung bei Schwingungsanregung der CN-Radikale sowohl auf die Uberwindung einer Energieschwelle bei (R8, $E_A > 0$) als auch auf die Öffnung des Reaktionskanals (R9) zurückfuhren. Die angeregten CN(v)-Radikale tragen nämlich genügend Überschußenergie mit sich, so daß der Reaktionskanal (R9) energetisch erreichbar wird.

IV.5. Das System CN + O_2

5.1. Die Reaktion CN (v = o) + O_2

Für die Reaktion

$$CN(X^2\Sigma^+,\ v = o) + O_2(^3\Sigma^-) \longrightarrow NCO(X^2\pi) + O(^3P)\ \Delta H_R = -4{,}4\ \text{kcal/mol} \qquad (R10^o)$$

liegen schon seit längerer Zeit gut übereinstimmende Werte verschiedener Autoren[23,30,81,82] über die Geschwindigkeitskonstante k_{10}^o bei Zimmertemperatur vor. Diese Werte (k_{10}^o zwischen $4 \cdot 10^{12}$ und $6{,}8 \cdot 10^{12}$ $cm^3/molsec$) konnten mit der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur und einer einfacheren, früher benutzten Versuchsanordnung[24] sehr gut reproduziert werden zu

$$k_{10}^o = 6 \cdot 10^{12}\ cm^3/molsec \qquad (298\ K)$$

Das kann als zusätzliche Prüfung der Konsistenz und Genauigkeit der hier angewendeten Meßmethode gelten.
Allerdings gab es bisher kaum quantitative Angaben über die Aktivierungsenergie der Reaktion ($R10^o$). Deshalb wurde die Temperaturabhängigkeit von k_{10}^o im Bereich zwischen 298 K und 398 K verfolgt; die verwendeten Sauerstoffkonzentrationen lagen zwischen $6 \cdot 10^{-3}$ Torr und $2 \cdot 10^{-1}$ Torr. Relaxationseinflüsse konnten wie bei den anderen behandelten Reaktionen (außer CN + H_2) nicht festgestellt werden. Die bei den verschiedenen Temperaturen gefundenen Geschwindigkeitskonstanten zeigt Abb. 18 .

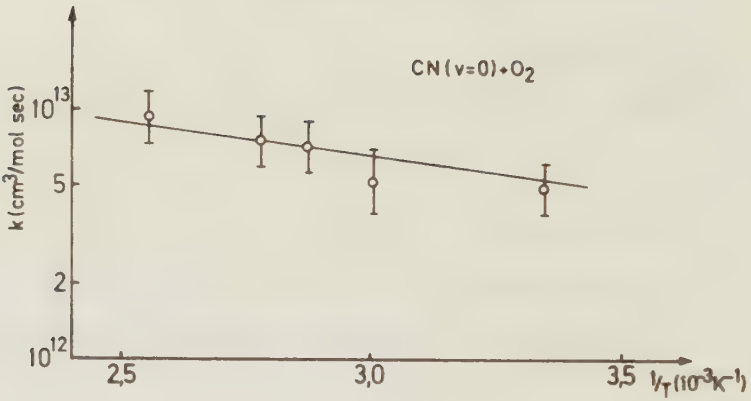


Abb. 18: Arrhenius Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion CN (v = o) + O_2

Man bestimmt aus der Arrhenius-Darstellung

$$k_{10}^{o} = 10^{13.5} \exp(-\frac{1\ \text{kcal/mol}}{RT})\ \text{cm}^3/\text{molsec}$$

BODEN & THRUSH[38], ebenso BULLOCK & COOPER[82], schätzen aus ihren Messungen eine noch kleinere Aktivierungsenergie ab oder vermuten sogar eine leicht negative Aktivierungsenergie, was auf einen um eine Größenordnung niedrigeren Vorfaktor als den in dieser Arbeit bestimmten führen würde.

5.2. Die Reaktionen CN(v = 1,....7) + O_2

Erhöhung der Translationsenergie der an Reaktion ($R1O^o$) beteiligten Partner hat eine Anhebung der Geschwindigkeitskonstante zur Folge. Im Gegensatz dazu zeigt sich in den Reaktionen

$$CN(X^2\Sigma^+,\ v = 1,....7) + O_2 \longrightarrow NCO + O \qquad (R1O^v)$$

bei Zimmertemperatur mit Erhöhung der Schwingungsenergie deutlich eine monotone Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit (s. Abb. 19). Die Messungen hierzu sind bereits früher von SCHACKE, SCHMATJKO & WOLFRUM [24] mit einer einfacheren Apparatur ausgeführt und beschrieben worden.

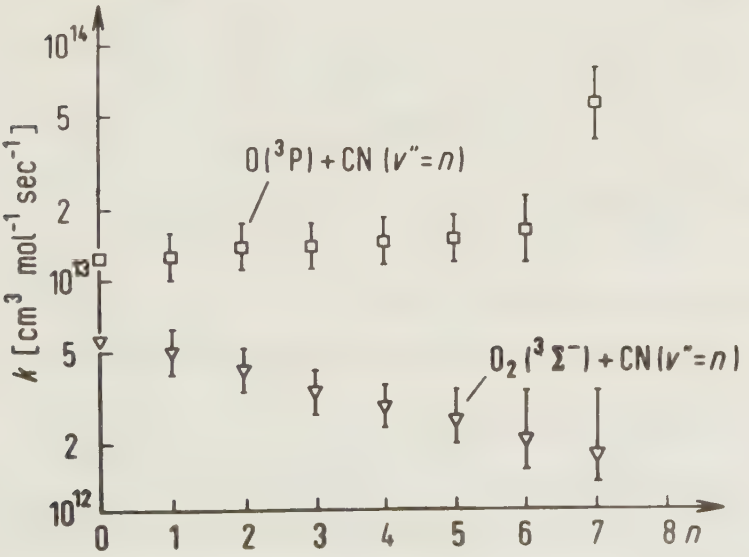


Abb. 19: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Anregungszustand v

Einigen Aufschluß darüber, inwieweit die Schwingungsanregung der CN-Radikale den Reaktionsmechanismus selbst für die Reaktionen ($R10^v$) beeinflußt, gibt der Wert von k_{10}^v bei anderen Temperaturen.

Exemplarisch wurde für diese Untersuchung die Reaktion

$$CN\ (v = 4) + O_2 \longrightarrow NCO + O \qquad (R10^4)$$

gewählt, weil sich die Reaktion hier aufgrund der Überbesetzung des 4. Schwingungsniveaus (s. Abschn. III.2.) nach der Photolyse besonders gut absorptionsspektroskopisch verfolgen läßt.

Der bei 259 K bestimmte Wert für k_{10}^4 weicht deutlich vom Zimmertemperaturwert ab:

T(K)	259	298
$k_{10}^4 (10^{12} cm^3/molsec)$	$1,5 \pm 0,5$	3 ± 1

Daraus kann geschlossen werden, daß bei den Reaktionen

$$CN\ (v = 0,1...5) + O_2 \longrightarrow Prod.$$

überwiegend die Translationsenergie der Reaktionspartner an der Überwindung einer möglichen Energieschwelle für die Reaktion beteiligt ist.

Innere Energie eines Reaktionspartners (CN) in Form von Schwingungsenergie scheint die Reaktion eher zu hemmen.

Das zunächst überraschende Ergebnis - Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Schwingungsanregung eines Reaktionspartners - konnte bisher auch bei Ionen-Molekül-

reaktionen, z.B.

$$H_2^+ + H_2 \longrightarrow H_3^+ + H$$

oder

$$NH_3^+ + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + NH_2$$

beobachtet werden.[83,84] Hierfür ist bekannt, daß mit steigender Schwingungsanregung des H_2- bzw. NH_3-Ions die Reaktionsquerschnitte kleiner werden (im Falle der H_2-Reaktion für $v = 0$ bis $v = 5$ (= 28 kcal/mol) um rund 30 %).

Einen Zugang zum qualitativen Verständnis dieser Erscheinungen bietet die LIGHT'sche Phasenraumtheorie chemischer Reaktionen, die die Bildung eines "lockeren" aktivierten Stoßkomplexes annimmt.[85] Die Theorie unterteilt die Reaktion in zwei Schritte: 1. die Bildung des Stoßkomplexes und 2. den Zerfall des Stoßkomplexes in alle energetisch erreichbaren Kanäle (einschließlich der Rückreaktion). Der Reaktionsquerschnitt (und damit die Reaktionsgeschwindigkeit) für die Bildung des Stoßkomplexes ändert sich im allgemeinen mit der Translationsenergie der beteiligten Partner, während die relativen Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Zerfallskanäle gewöhnlich vom Energieinhalt des Reaktionskomplexes abhängen.

So ist ohne zugeführte Schwingungsenergie der Zerfall des Reaktionskomplexes in seine Ausgangsteilchen (Rückreaktion) thermoneutral und deshalb seine Geschwindigkeit gering verglichen mit der Zerfallsgeschwindigkeit der exothermen Reaktion zu den Produkten

$$AB + CD \underset{k_-}{\overset{k^+}{\rightleftharpoons}} (AB....CD)^+ \xrightarrow{k} ABC + D$$

Wird die innere Energie des Stoßkomplexes (durch Schwingungsenergie eines Reaktionspartners) vergrößert, so erhöht sich die relative Wahrscheinlichkeit der Rückreaktion (k_-), und die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung der Produktteilchen wird folglich kleiner.

Bis jetzt ist es aus Mangel an Daten für die CN-O_2-Potentialfläche noch nicht möglich, mit modernen Theorien des unimolekularen Zerfalls (TROE, WAGNER [86]) die verschiedenen Zerfallskonstanten vorherzuberechnen.

IV.6. Das System CN + O

Es ist bisher nur wenigen Fällen gelungen, Reaktionen von CN-Radikalen mit Atomen direkt zu beobachten[1,2,16,24]; die experimentelle Handhabung zweier instabiler Teilchen gleichzeitig bringt zumeist große Schwierigkeiten mit sich. Bei der in dieser Arbeit benutzten Apparatur erweist sich die Kombination der Photolyseanordnung mit einem Strömungssystem in dieser Hinsicht als besonders vorteilhaft. Es lassen sich leicht in der Mikrowellenentladung Sauerstoff-Atomkonzentrationen in solcher Höhe bereitstellen, daß mit den photolytisch erzeugten CN-Radikalen ein Reaktionsverlauf (pseudo)-erster Ordnung eintritt. Die bei der Untersuchung der Reaktion CN(v) + O verwendeten Sauerstoffatomkonzentrationen lagen zwischen $2 \cdot 10^{-3}$ Torr und $1 \cdot 10^{-2}$ Torr und damit um zwei bis drei Größenordnungen höher als die Konzentrationen der CN-Radikale.

Dicyan wird im Strömungssystem mit $O(^3P)$-Atomen aus der Mikrowellenentladung (s. Abschn. II.2.6.b) gemischt und photolysiert. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

$$O + C_2N_2 \longrightarrow \text{Prod.}$$

liegt mit $k = 10^{13.4} \exp\left(-\frac{11\ \text{kcal/mol}}{RT}\right)\ \text{cm}^3/\text{molsec}$ [38] im überstrichenen Temperaturbereich von 298 K bis 387 K um 10^7 cm^3/molsec, so daß während der Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Strömungsrohr nur eine vernachlässigbare Abnahme der Sauerstoffatomkonzentration infolge Reaktion mit C_2N_2 eintritt.

Im Reaktionsgemisch sind neben C_2N_2, He und O (^3P)-Atomen je nach Herstellungsverfahren der Sauerstoffatome (s. Abschn. II.2.6.b) auch noch Sauerstoff- bzw. Stickstoffmoleküle und evtl. auch noch überschüssige Stickstoffatome oder NO vorhanden. Die Reaktionen dieser Teilchen mit den photolytisch erzeugten CN-Radikalen müssen bei den Experimenten und der Auswertung entsprechend berücksichtigt werden. Erzeugt man O-Atome aus O_2, so ist die Reaktion der nichtdissoziierten Sauerstoffmoleküle mit den CN-Radikalen in Rechnung zu stellen. Ihre Reaktion ist mit den Ergebnissen aus IV.5 bekannt. Werden die benötigten Sauerstoffatome dagegen durch die Reaktion $N + NO \longrightarrow O + N_2$ geliefert, so muß durch ausreichende Zugabe von NO (möglichst $[N] = [NO]$) dafür gesorgt werden, daß alle in der Entladung entstehenden N-Atome zur Bildung von O-Atomen führen. Freie überschüssige N-Atome stören nämlich empfindlich die Messungen, da sie mit C_2N_2 auf bisher noch nicht restlos geklärte Weise schnell unter Bildung von CN-Radikalen reagieren[16,24,87]. Uberschüssiges NO reagiert jedoch mit CN(v=o)-Radikalen vergleichsweise so langsam ($k \leqslant 10^{12}$ cm^3/molsec[24]), daß es die Messungen der Reaktion von CN(v=o)-Radikalen mit O-Atomen nicht nennenswert beeinflüssen würde.

Auf diese Weise lassen sich die Reaktionen

$$CN\ (X^2\Sigma^+,\ v = 0,1...7) + O(^3P) \longrightarrow \text{Prod.} \quad (R11^v)$$

isoliert beobachten.

6.1. Einfluß von Schwingungsenergie auf den Ablauf der Atom-Radikal-Reaktion von CN + O

Für Zimmertemperatur sind die verschiedenen k_{11}^v-Werte schon früher mit der bereits in Abschn. IV.5. erwähnten Apparatur unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie in dieser Arbeit ermittelt und veröffentlicht worden[16,24].

Die dabei gefundenen Ergebnisse sind in Abb. 19 eingezeichnet. Bei Schwingungsanregung bleiben die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten k_{11}^v bis zu v = 6 innerhalb der Fehlergrenzen unverändert mit $k_{11}^v = 1{,}2 \cdot 10^{13}$ cm^3/molsec (298 K, v = 0,1...6)

Für v = 7 beobachtet man einen deutlichen Anstieg auf $k_{11}^7 = 6 \cdot 10^{13}$ cm^3/molsec.

Die Reaktion von CN-Radikalen im Schwingungsgrundzustand mit O(^{3}P)-Atomen ist exotherm für die Bildung von CO($X^1\Sigma^+$) und N(^{4}S) sowie N(^{2}D) (s. Abb. 20, Energieschema für die Reaktion CN + O):

$$CN\ (v = o) + O \longrightarrow CO + N \quad \Delta H_R = -73\ \text{kcal/mol} \qquad (R11^o)$$

Der Reaktionsweg

$$CN + O \longrightarrow NO\ (X^2\Pi) + C\ (^3P) \quad \Delta H_R = +33\ \text{kcal/mol}$$

ist für die Reaktion des CN(v = o)-Radikals stark endotherm, wird aber für die Reaktion des angeregten Radikals CN (v = 7) energetisch erreichbar, was eine mögliche Erklärung der sprunghaften Reaktionsbeschleunigung bei ($R11^7$) sein könnte.

Diese Überlegung wird auch dadurch gestützt, daß die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion

$$C + NO \longrightarrow CN + O$$

mit $k = 10^{13,8}$ cm^3/molsec bereits bei Zimmertemperatur[88,89] kaum eine Aktivierungsenergie für diese Reaktionsrichtung erwar-

ten läßt; freiwerdende Reaktionsenergie wird in die neugeknüpfte Bindung C-N fließen [68,69] (s.auch IV.2.2.).Dann sollte umgekehrt ein genügend stark schwingungsangeregtes CN-Radikal in der Lage sein, die hohe Energieschwelle in der Reaktion CN + O ⟶ NO + C zu überwinden (mikroskop. Reversibilität).

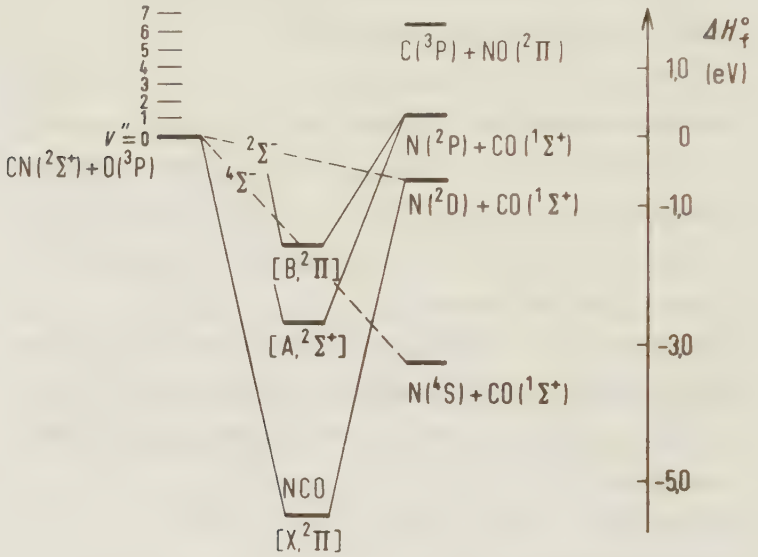


Abb. 20: Energieschema für die Reaktion CN + O

6.2.Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von CN + O

Über die Schwellenenergie der exothermen Reaktionswege lagen bisher keine direkten Messungen vor.Von BODEN & THRUSH [38] wurde für die Reaktion (R11°) eine Arrhenius-Aktivierungsenergie von E_A = 2,4 kcal/mol angegeben. Diese Angabe erscheint jedoch zu hoch,

wenn man den hier bei Zimmertemperatur bestimmten Werten von

$$k_{11}^{o} = 1{,}2 \cdot 10^{13}\ cm^3/molsec \qquad (298\ K)$$

betrachtet.

Bei 348 K und 387 K wurden Messungen der Geschwindigkeitskonstanten k_{11}^{o} bei verschiedenen O-Atomkonzentrationen ausgeführt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergab sich mit

$$k_{11}^{o}\ (348\ K) = (1{,}2 \pm 0{,}5) 10^{13}\ cm^3/molsec$$

und

$$k_{11}^{o}\ (387\ K) = (0{,}9 \pm 0{,}5) 10^{13}\ cm^3/molsec$$

keine Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur.

Die Atom-Radikal-Reaktion

$$CN + O \longrightarrow CO + N \qquad (R11^{o})$$

läuft also ohne meßbare Aktivierungsenergie ab.

Dieses Ergebnis paßt gut zu Resultaten von Trajektorienrechnungen, die SCHMATJKO[16] für das System CN + O ausgeführt hat.

Danach wird nur dann die Abhängigkeit der k_{11}^{v} vom CN-Anregungszustand v (s. Abb. 19) qualitativ richtig beschrieben, wenn ein rein anziehendes Potential ohne Energieschwelle für die Reaktion zugrunde gelegt wird.

V. Zusammenfassung[+)]

Schnelle Cyanradikal-Reaktionen in der Gasphase mit molekularem Wasserstoff und einigen einfachen Kohlenwasserstoffen sowie mit molekularem und atomarem Sauerstoff wurden mit einer thermostatierbaren Photolyseblitzanordnung (zur Herstellung von CN-Radikalen in definierten Schwingungszuständen) in Verbindung mit einem Strömungssystem (zur Herstellung freier Sauerstoffatome) untersucht. Es konnte nicht nur die Temperaturabhängigkeit (im Bereich 259 K< T <398 K) der Geschwindigkeit und damit die Aktivierungsenergie einer Reaktion, sondern auch der Einfluß von Schwingungsanregung eines Reaktionspartners, des CN-Radikals (v = 0,1....7; entsprechend 0.....40 kcal/mol Schwingungsenergie), auf den Reaktionsablauf ermittelt werden.

Die verwendete Apparatur erlaubt es, durch Wahl geeigneter Versuchsbedingungen (extrem kleine CN-Radikalkonzentrationen) die o.a. Elementarreaktionen des CN-Radikals isoliert und ohne Störung durch Folgeschritte oder Reaktionen der Radikale untereinander ablaufen zu lassen. Der Nachweis der CN-Radikale in verschiedenen Schwingungszuständen v und die Bestimmung der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k = k^v(T)$, erfolgten durch kinetische Absorptionsspektroskopie hoher Empfindlichkeit auf photoelektrischem Wege. Im einzelnen wurden für die verschiedenen betrachteten Elementarreaktionen die folgenden

---

[+)] bezüglich der Indizierung vgl. Fußnote auf Seite 4o

Ergebnisse erhalten:

1. $\underline{CN + H_2}$ (R1)

a) $CN(v = o) + H_2 \longrightarrow HCN + H$ ($R1^o$)

$k_1^o\ (T) = (6 \pm 2)\ 10^{13} \exp\left(-\frac{(5,3 \pm 0,6)\text{kcal/mol}}{RT}\right)\ cm^3/molsec$

b) $CN(v = 1,....5) + H_2$. ($R1^v$)

Die Untersuchung der Reaktion schwingungsangeregter CN-Radikale mit H_2 zeigt, daß H_2 offensichtlich ein guter Stoßpartner zur Desaktivierung der CN(v>o)-Radikale ist. Neben der Reaktion liegt damit gleichzeitig Schwingungsrelaxation vor, so daß nur eine Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten möglich ist:

$k_1^v\ (298\ K) > 4 \cdot 10^{10}\ cm^3/molsec \qquad (v = 1,2,....5)$

2. $\underline{CN + CH_4}$ (R4)

a) $CN(v = o) + CH_4 \longrightarrow HCN + CH_3$ ($R4^o$)

$k_4^o\ (T) = (3,1 \pm 0,7)\ 10^{13} \exp\left(-\frac{(2,9 \pm 0,3)\text{kcal/mol}}{RT}\right)\ cm^3/molsec$

b) $CN(v = 1,....5) + CH_4 \longrightarrow HCN + CH_3$ ($R4^v$)

Schwingungsangeregte Radikale reagieren deutlich schneller: man erhält einen Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten von

$k_4^o\ (294\ K) = (1,17 \pm 0,5) \cdot 10^{11}\ cm^3/molsec$

über

$k_4^1\ (294\ K) = (6,5 \pm 1,5) \cdot 10^{11}\ cm^3/molsec$

bis

$k_4^5\ (294\ K) = (9 \pm 2) \cdot 10^{11}\ cm^3/molsec$

3. $\underline{CN + C_2H_4}$ (R7)

a) $CN\ (v = o) + C_2H_4 \longrightarrow$ Prod. ($R7^o$)

$k_7^o = (3,5 \pm 0,7)\ 10^{13}$ cm^3/molsec (im Temperaturbereich 295 K - 394 K).

Offensichtlich läuft (R7^o) ohne Aktivierungsenergie ab.

b) $CN(v = 1,....5) + C_2H_4 \longrightarrow$ Prod.

Mit steigender Schwingungsenergie beobachtet man einen monotonen Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten k_7^v

von k_7^o (295 K) = $(3,5 \pm 0,7)\ 10^{13}$ cm^3/molsec

auf k_7^5 (295 K) = $(1,5 \pm 0,4)\ 10^{14}$ cm^3/molsec

4. $\underline{CN + C_2H_2}$ (R8)

a) $CN\ (v = o) + C_2H_2 \longrightarrow$ Prod. (R8^o)

k_8^o (295 K) = $(3,9 \pm 1)\ 10^{13}$ cm^3/molsec

k_8^o (259 K) = $(2 \pm 0,6)\ 10^{13}$ cm^3/molsec

b) $CN\ (v = 1,....5) + C_2H_2 \longrightarrow$ Prod. (R8^v)

Schwingungsangeregte CN(v)-Radikale reagieren schon bei Zimmertemperatur mit Azetylen extrem schnell. Es kann eine untere Grenze für die Geschwindigkeitskonstanten angegeben werden

k_8^v (295 K) $\geqslant 1,5 \cdot 10^{14}$ cm^3/molsec $\quad (v = 1,....5)$

5. $\underline{CN + O_2}$ (R10)

a) $CN(v = o) + O_2 \longrightarrow NCO + O$ (R10^o)

$$k_{10}^o\ (T) = (3,2 \pm 0,8)10^{13} \exp\left(-\frac{(1 \pm 0,2\ \text{kcal/mol})}{RT}\right) \text{cm}^3/\text{molsec}$$

b) $CN\ (v = 1,....7) + O_2 \longrightarrow NCO + O$ (R10^v)

Bei der Reaktion Schwingungsangeregter CN-Radikale mit Sauerstoff findet man eine monotone Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten von k_{10}^o (298 K) = $(6 \pm 1)10^{12}$ cm^3/molsec auf

k_{10}^7 (298 K) = $(1,6 \pm 0,5)10^{12}$ cm^3/molsec

6. CN + O (R11)

a) CN (v = o) + O ⟶ Prod. ($R11^o$)

$$k_{11}^o = (1{,}2 \pm 0{,}4)\ 10^{13}\ cm^3/molsec$$

(im Temperaturbereich 298 K - 388 K).

Die Radikal-Atom-Reaktion ($R11^o$) läuft damit ohne meßbare Aktivierungsenergie ab.

b) CN(v = 1,...7) + O ⟶ Prod. ($R11^v$)

Für die Reaktionen ($R11^v$, v = 1,...6)

erhält man im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Änderung der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten:

k_{11}^v (298 K) = k_{11}^o (298) für v = 1,2,...6

Bei v = 7 beobachtet man einen deutlich meßbaren Anstieg auf

$$k_{11}^7\ (298\ K) = (6 \pm 2)\ 10^{13}\ cm^3/molsec.$$

An Hand einiger Beispiele wird die Ähnlichkeit des Reaktionsverhaltens des "Pseudohalogens" CN zu dem der Halogene Fluor und Chlor verdeutlicht.

Weiter wird versucht, die erhaltenen Ergebnisse qualitativ in das von dynamischen und statistischen Theorien geprägte Bild von molekularen Vorgängen bei Reaktionen einzufügen.

VI.1. Versuchsbedingungen, Meßwerte

1. CN(v) + H_2, Trägergas Helium

v(CN)	T(K)	p ges. (Torr)	$[C_2N_2]$ (Torr)	$[H_2]$ 10^{-7} mol/cm^3	$\Delta \ln(CN(v))/\Delta t$ 10^3 sec^{-1}
0	295	8,3	0,04	2,6	1,86
		5,8	0,04	1,25	0,88
		7,3	0,04	2,1	1,6
		5,8	0,04	1,25	0,6
		5,8	0,04	1,25	1,0
	323	4,5	0,17	2,14	3,5
		3,1	0,17	1,45	2,05
		4,7	0,17	2,24	2,43
		9,9	0,17	2,92	4,7
		10,2	0,17	3,81	7,3
		2,0	0,17	0,88	1,18
	356	6,8	0,09	1,12	4,9
		10,3	0,09	2,7	8,0
		8,9	0,09	2,07	7,09
	388	8	0,09	1,5	6,51
		10,5	0,09	2,54	12,12
		8,5	0,09	1,71	7,0
1	297	3,2	0,1	0	1,13
		3,2	0,1	0,16	5,05
		3,1	0,1	0,08	2,8
		4,1	0,1	0,59	5,01
		3,3	0,1	0,24	3,62
		3,2	0,1	0	1,51
		3,8	0,1	0,49	6,17

$CN(v) + H_2$ (Fortsetzung)

v(CN)	T(K)	p ges. (Torr)	$[C_2N_2]$ (Torr)	$[H_2]$ 10^{-7} mol/cm^3	$\Delta \ln(CN(v))/\Delta t$ 10^{-3} sec^{-1}
2	301	2,9	0,09	0	1,53
		3	0,09	0,08	2,96
		3,2	0,09	0,14	3,44
		3,9	0,09	0,59	6,23
		4,2	0,09	1,17	7,89
		4,9	0,09	0,98	7,0
		4,6	0,09	1,57	9,53
		2,9	0,09	0	1,6
3	294	3,0	0,09	0	1,4
		3,0	0,09	0,11	2,74
		3,2	0,09	0,22	4,73
		3,7	0,09	0,5	7,53
		4,4	0,09	0,87	7,8
		4,0	0,13	0	1,63
		4,2	0,13	0,23	6,85
4	294	3,3	0,19	0	2,41
		3,5	0,19	0,16	4,81
		3,4	0,19	0	2,36
		4,7	0,19	0,68	7,4
		3,7	0,19	0,36	5,31
		4,2	0,19	0,44	7,09
		5,0	0,19	0,87	7,48
5	294	3,3	0,08	0	4,61
		3,8	0,08	0,19	7,0
		4,3	0,08	0,49	9,0
		5	0,08	0,84	12,43
		3,4	0,08	0	3,32
	337	6	0,3	0	5,67
		6,2	0,9	0,5	12,71
		6,1	0,3	0,24	12,0
		6,8	0,3	0,39	19,29
		6	0,3	0	6,17

$CN(v) + H_2$ (Fortsetzung)

v(CN)	T(K)	p ges. (Torr)	$[C_2N_2]$ (Torr)	$[H_2]$ 10^{-7} mol/cm^3	$\Delta \ln(CN(v))/\Delta t$ 10^3 sec^{-1}
5	337	3,3	0,08	0	4,07
		3,6	0,08	0,11	8,80
		4,1	0,08	0,39	7,67
		4,9	0,08	0,78	10,48
		3,3	0,08	0	4,28
	359	4,9	0,22	0	6,05
		5,0	0,22	0,19	12,17
		5,2	0,22	0,36	15,63
		5,8	0,22	0,45	16,10
		5,5	0,22	0,36	20,94
		4,9	0,22	0	5,93
	395	4,3	0,18	0	7,1
		4,3	0,18	0,10	10,02
		4,5	0,18	0,28	13,14
		5,5	0,18	0,34	13,02
		8,3	0,18	0,52	24,5
		3,4	0,15	0	6,0
		3,8	0,15	0,13	9,1
		4,8	0,15	0,41	21,05
		3,4	0,15	0	6,2

2. $CN(v) + CH_4$, Trägergas Helium

v(CN)	T(K)	p ges (Torr)	$[C_2N_2]$ (Torr)	$[CH_4]$ 10^{-8} mol/cm^3	$\Delta \ln(CN(v))/\Delta t$ 10^3 sec^{-1}
0	298	4,5	0,08	1,17	1,3
		5	0,2	3,52	6,07
		4,5	0,08	1,9	2,83
		4,0	0,04	4,9	7,77
		5,0	0,2	3,52	7,48
	323	4,5	0,16	0,99	8,7
		5,6	0,2	6,44	30,1
		5,0	0,18	3,47	15,0
		5,0	0,18	3,47	20,7
	390	4,4	0,16	0,62	5,18
		5,0	0,18	2,46	15,54
		4,4	0,16	0,94	9,7
		4,7	0,17	1,23	11,35
1	293	4,25	0,05	0	0,48
		4,25	0,05	0,6	7,94
		4,25	0,05	0,32	2,9
		4,25	0,05	0,71	7,39
		4,25	0,05	1,9	13,4
2	293	4,25	0,05	0	1,5
				2,35	24,11
				0	1,55
				0,77	7,42
				0,47	5,31
3	293	4,25	0,05	0	0,82
				0,45	7,61
				0,71	9,28
				0,82	10,33
				1,2	8,6
				2,46	17,8

$CN(v) + CH_4$ (Fortsetzung)

v(CN)	T(K)	p ges. (Torr)	$[C_2N_2]$ (Torr)	$[CH_4]$ 10^{-7} mol/cm^3	$\Delta \ln(CN(v))/\Delta t$ 10^3 sec^{-1}
4	293	4,25	0,05	0	2,07
				2,57	24,48
				1,31	5,4
				0,66	9,4
				0,27	5,95
				0	1,3
5	293	4,15	0,05	0	1,95
				0,24	8,8
				0,45	10,8
				0,71	8
				2,0	16,5

3. CN(v) + C_2H_4, Trägergas Helium

v(CN)	T(K)	p ges (Torr)	$[C_2N_2]$ (Torr)	$[C_2H_4]$ 10^{-10} mol§cm^3	$\Delta \ln[CN(v)]/\Delta t$ 10^3 sec^{-1}
0	295	5,2	0,03	2,41	10,01
		5,2		2,64	9,15
		5,2		1,3	3,94
		5,2		1,43	5,3
	292	3,3		8,8	25,55
		3,3		0,82	3,0
	394	3,8	0,17	4,9	20,14
		3,8		0,81	1,62
		3,8		7,7	16,2
		3,8		8,5	27,0
		3,8		2,92	10,28
1	292	3,4	0,1	4,45	27,67
		3,75		5,16	4o,47
		3,75		2,31	17,44
		3,75		0	2,3
2	292	3,75	0,1	1,54	13,38
		3,75		5,22	27,7
		3,75		3,19	22,5
		3,75		0	2,4
3	292	3,75	0,1	0	2,2
		3,75		2,42	23,0
		3,75		5	67,46
		375		1,9	22,83
4	290	3,75	0,13	3,12	27,32
		3,75		0,88	9,88
		3,75		8	46,1
		375		0,87	11,23

$CN(v) + C_2H_4$ (Fortsetzung)

v(CN)	T(K)	p ges (Torr)	$[C_2N_2]$ (Torr)	$[C_2H_4]$ 10^{-10} mol/cm^3	$\Delta \ln [CN(v)]/\Delta t$ 10^3 sec^{-1}
4	396	3,75		0	2,0
		3,75		0,78	9,38
		3,75		7,1	35,0
		3,75		0	1,97
		3,75		1,7	19,0
5	290	3,7	0,13	1,82	30,35
				1,82	28,8
				0,61	12,89
				0	3,78
				4,6	37,14

4. $CN(v) + C_2H_2$, Trägergas Helium

v(CN)	T(K)	p ges (Torr)	$[C_2N_2]$ (Torr)	$[C_2H_2]$ 10^{-10} mol/cm^3	$\Delta \ln(CN(v))/\Delta t$ 10^3 sec^{-1}
0	293	3,5	0,01	4,8	11,0
		3,5		6,83	29,8
		3,5		15,2	59,81
0	259	3,8		6,0	12,45
		3,8		6,0	12,88
		3,8		9,4	17,05
		3,8		3,6	8,24
1	289	3,25	0,03	1,2	17
2	289	3,25	0,03	1,4	17
3	289	3,25	0,03	2,2	30
4	289	3,25	0,03	1,4	18,3
5	289	3,25	0,03	0,3	12,5

5. CN (v = o) + O_2, Trägergas Helium

v(CN)	T(K)	ges.	$[C_2N_2]$ (Torr)	$[O_2]$ 10^{-9} mol/cm^3	$\Delta \ln(CN(v))/\Delta t$ 10^3 sec^{-1}
0	327	2,5	0,09	0,6	4,09
				0,7	4,4
				2	12,31
				0,3	2,3
0	347	3,8	0,2	1,6	10,76
				1,3	9,72
0	359	2,6	0,09	0,6	4,66
				1,2	9,4
				1,8	12,58
				5,3	39,53
0	389	3,1	0,08	1,5	16,27
				0,5	4,82
				0,3	2,22
				20	21,83
0	390	2,6	0,09	1,2	9,5
				1,5	12,16
4	259	3,1	0,02	0	1,28
				0	1,68
				4,74	5,9
				0,74	4,9
				8,62	14

6. CN (v = o) + O, Trägergas Helium

O-Atome aus O_2 bzw. N + NO $\longrightarrow$ N_2 + O

T(K)	p ges. Torr	$[C_2N_2]$ Torr	$[O]$ 10^{-10}mol/cm^3	$[O_2]_{Rest}$ 10^{-10}mol/cm^3	$[N_2]$ Torr	$\Delta \ln(CN(v))/\Delta t$ 10^3sec^{-1}
348	2	0,1	1,4	-	0,2	2,31
	3,8	0,2	2,1	3,4		4,10
	3,8	0,2	2,7	2		4,20
387	3,1	0,07	1,6	2,6		3,00
	3,1	0,07	3,5	3		6,20
	3,1	0,07	5,3	-		8,20

VI.2. Fehlerbetrachtung (vgl. auch Abschnitt II.2.7.)

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k einer Reaktion $A + R \xrightarrow{k}$ Prod. ist die Messung mehrerer Einzelgrößen erforderlich:

$$k = k\,(F_1\ F_2,\ \ldots\ldots F_n,\ T,\ p,\ M)$$

Dabei stellen die F_i die Volumenflüsse (in cm^3/sec bei Normalbedingungen) der strömenden Gase (Trägergas, Reaktand, C_2N_2, evtl. noch N_2, NO), p (in Torr) den Gesamtdruck und T die Temperatur (Kelvin) dar.

F_i (i = 1,...n), T und p dienen u.a. zur Ermittlung der Reaktandenkonzentrationen C_R (über das allgemeine Gasgesetz):

$$C_R = \frac{P}{RT\Sigma F_i} \cdot F_R \quad (\text{mol/cm}^3) \qquad (F_R = \text{Volumenfluß des Reaktanden})$$

M bezeichnet die aus dem Oszillogramm und der anschließenden Auswertung (logarithm. Auftragung der gemessenen Absorptionen) erhaltene Größe $\Delta \ln [CN]_t / \Delta t$.

Eine einzelne Geschwindigkeitskonstante k bei einer bestimmten Temperatur ergibt sich zu

$$k = \frac{\Delta \ln [CN] / \Delta t}{C_R} \quad (\text{cm}^3/\text{molsec})$$

Dann ist (mit $F_R \ll \Sigma F_i$):

$$\Delta k = R \cdot \left(\frac{T\Sigma F_i}{p \cdot F_R}\Delta M + \frac{TM}{pF_R}\Delta(\Sigma F_i) + \frac{TM(\Sigma F_i)}{p F_R^2}\Delta F_R + \frac{TM\Sigma F_i}{p^2 F_R}\Delta p + \frac{M\Sigma F_i}{p \cdot F}\Delta T\right)$$

Daraus folgt

$$\left|\frac{\Delta k}{k}\right| = \left|\frac{\Delta M}{M}\right| + \left|\frac{\Delta(\Sigma F_i)}{\Sigma F_i}\right| + \left|\frac{\Delta F_3}{F_3}\right| + \left|\frac{\Delta p}{p}\right| + \left|\frac{\Delta T}{T}\right|$$

Unter den gegebenen Versuchsbedingungen lassen sich für $\Delta p/p$ etwa 2 %, für $\Delta T/T$ etwa 0,3 % und für $\frac{\Delta(\Sigma F_i)}{\Sigma F_i}$ (hier wird im wesentlichen nur der Fehler im Trägergasfluß bestimmend) 3 % abschätzen.

Größere Fehlerquellen liegen in der Bestimmung von $\Delta M/M$. Hier muß man wenigstens mit 15 % Relativfehler rechnen, zumal hier eine ganze Reihe von Auswertschritten vollzogen wird und sich auch andere systematische Fehler auswirken können (Oszillographeneichnung, Photographie, Überlagerung der Absorptionsbanc graphisches Auftragen etc.). - Bei sehr schnellen Reaktionen muß außerdem mit sehr kleinen Reaktandenkonzentrationen C_R und deshalb mit sehr kleinen Volumenflüssen F_R (p und ΣF_i lassen sich nicht beliebig ändern, s.o.) gearbeitet werden, deren Messung in Druckanstiegskolben dann ungenau werden kann. So kann der Fehler $\Delta F_R/F_R$ je nach Größe von F_R zwischen 5 und 30 % betragen. Damit läßt sich ein Fehler in k abschätzen zu

$$\Delta k/k \approx 30\ \%$$

Da bei der Messung der Aktivierungsenergie einer Reaktion nur die Temperatur variiert wird, sind die relativen Fehler der Aktivierungsenergien so klein, daß sie nicht wesentlich über dem Fehler liegen werden, der sich aus der Streuung der Meßergebnisse mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergibt. Hier ist im allgemeinen mit statistischen Fehlern zwischen 10 % und 20 % zu rechnen (gem. Auswertung mit Tischrechner oder Auftragung $\Delta \ln(CN)/\Delta t$ gegen C_R, log k gegen 1/T).

VI.3. Verzeichnis der benutzten Bildungsenthalpien

	H_f^{298}	Literatur
CN	101	31
HCN	32,4	31
NCO	37	31
H	52,1	91
O	59,6	90
Cl	28,9	91
C_2H_2	54,2	90
C_2H_4	12,5	91
CH_4	-17,9	90
HCl	-22	91
HF	-64,8	91
C_2H_3F	-31,6	91
C_2H_3Cl	8,1	91
CH_3	34	91
F	18,9	90
N	113	91

VII. Literaturverzeichnis

1) K.H. Reinhardt — Dissertation Göttingen 1970

2) H. Schacke — Diplomarbeit Göttingen 1971, Inst. f. physikal. Chemie

3) F.C. Fehsenfeld, K.M. Evenson, H.P. Broida — Rev. Sci. Instr. 36, 294 (1967)

4) G. Herzberg, D.A. Ramsay — J. Chem. Phys. 20, 347 (1952)

5) G. Herzberg, D.A. Ramsay — Disc. Farad. Soc. 14, 11 (1953)

6) N. Basco, J.E. Nicholas, R.G.W. Norrish, W.H.J. Vickers — Proc. Roy. Soc. A 272, 147(1963)

7) J.G. Calvert, J.N. Pitts — Photochemistry, Wiley & Sons, London 1967

8) R. Goldstein, F.N. Mastrup — IEEE J. Quant. Electr. QE 3, 521 (1967)

9) F. Früngel — Impulstechnik, Leipzig 1960

D.G. Fearn, — J. Sci. Instr. 44, 571 (1967)

E.R. Wooding,

H. Zwicker, M. Kaufmann — Z. Phys. 180, 255 (1964)

10) H. Meinke, F.W. Gundlach, — Taschenbuch der Hochfrequenztechnik, Berlin 1962

11) W. Hack — Dissertation Göttingen 1973

12) E. Eckert — Wärme- und Stoffaustausch, Springer Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg, 2. Aufl. 1959

13) — Herstellerangabe

14) J.U. White — J. Opt. Soc. Am. 32, 285 (1942)

H.J. Bernstein, G. Herzberg — J. Chem. Phys. 16, 30 (1948)

T.H. Edwards — J. Opt. Soc. Am. 51, 98 (1961)

15) P.W. Baumeister, J.M. Stone, L. Young — J. Opt. Soc. Am. 46, 228 (1956); Appl. Opt. 2, 445 (1963)

16) K.J. Schmatjko — Diplomarbeit Göttingen 1973, Inst. f. physikal. Chemie

17) — nach Angaben der EMI

18) H.S. Uhler, R.A. Patterson — Astrophys. J. 42, 424 (1915)

19) F.A. Jenkins — Phys. Rev. 31, 539 (1928)

20) W. Jevons — Proc. R. Soc. London A 112, 407 (1926)

21) R.W. Nicholls — J. Res. Nat. Bur. Stand. 68A 75 (1964)

22) R.J. Spindler — J. Quant. Spectr. Radiative Transfer 5, 188 (1968)

23) D.E. Paul, F.W. Dalby — J. Chem. Phys. 37, 593 (1962)

24) H. Schacke, K.J. Schmatjko, J. Wolfrum — Ber. Bunsenges. phys. Chem. 77, 248 (1973)

25) T. Jwai, M.J. Savadatti, H.P. Broida — J. Chem. Phys. 47, 3861 (1967)

26) G.B. Kistiakowsky, G.G. Volpi — J. Chem. Phys. 27, 1141 (1957)

27) M.A.H. El-Dessouky — Dissertation Göttingen 1970

28) L.W. Bader, E.A. Ogryzlo, — Disc. Farad. Soc. 37, 46 (1964)

29) H.Gg. Wagner, J. Wolfrum — Angew. Chemie GdCH 83, 561 (1971)

30) G. Herzberg — Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, von Nostrand Reinhold Company, New York 19

31) H. Okabe, D.D. Davis, — J. Chem. Phys. 49, 5 5526 (1968)

32) G. Herzberg	Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules, van Nostrand Comp. Inc. Princeton 1967
33) J.M. Moore D.W. Robinson	J. Chem. Phys. 40, 3276 (1964)
34) C. Morley, I.W.M. Smith,	Trans. Farad. Soc. 67, 2575 (1970)
35) D.J. Miller, R.C. Millikan,	J. Chem. Phys. 53, 3384 (1970)
36) D.W. Setser, B.A. Thrush,	Proc. Roy. Soc. A 288, 275 (1965)
37) H.v. Hartel, M. Polanyi,	Zs. Phys. Chem. B 11, 97 (1930)
38) J.C. Boden, B.A. Thrush,	Proc. Roy. Soc. A 305, 107 (1968)
39) N.C. Robertson, R.N. Pease,	J. Am. Chem. Soc. 64, 1880 (1942)
40) E.A. Albers	Dissertation Göttingen 1969
41) G.C. Fettis, J.H. Knox,	Progr. React. Kinetics 2, 3 (1964)
42) J.H. Sullivan,	J. chem. Phys. 30, 1292 (1959)
43) S.W. Benson, F.R. Cruickshank, R. Shaw	Int. J. Chem. Kinetics 1, 29 (1969)
44) D.D. Davis, W. Braun, A.M. Bass,	Int. J. Chem. Kinetics 2, 101 (1970
45) R. Foon, N.A. McAshitt	Trans. Farad. Soc. 65, 10, 74 2083, 3005 (1969)
46) S. Rothenberg, H.F. Schaefer III	Chem. Phys. Lett. 10, 565 (1971)
47) K.H. Homann, W.C. Solomon, J. Warnatz, H.Gg. Wagner, C. Zetzsch	Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 585 (1970)

48) J. Warnatz, Dissertation Göttingen 1971
49) R. Foon, Trans. Farad. Soc. 67, 3513 (1971)
G.P. Reid,
50) R.L. Williams, J. Phys. Chem. 75, 2709 (1971)
F.S. Rowland,
51) R.N. Schwartz, J. Chem. Phys. 20, 1591 (1952)
Z.I. Slawski,
F.F. Herzfeld,
52) R.D. Sharma, Phys. Rev. 177, 102 (1969)
53) R.D. Sharma, J. Chem. Phys. 50, 924 (1969)
C.A. Brau,
54) R.C. Millikan, J. Chem. Phys. 38, 2855 (1963)
55) P.F. Zittel, wird veröffentlicht
C.B. Moore,
56) C.B. Moore J. Chem. Phys. 43, 2979 (1965)
57) H.K. Shin Chem. Phys. Lett. 10, 81 (1971)
H.K. Shin Chem. Phys. Lett. 6, 494 (1970)
58) R.D. Sharma J.Chem. Phys. 50, 919 (1969)
59) R.D. Sharma, J.Chem. Phys. 55, 1171 (1971)
C.W. Kern,
60) C.J.S. Simpson, Proc. Roy. Soc. A 325, 197 (1971)
J.M. Siumie,
61) G.E. Bullock, Trans. Farad. Soc. 67, 3258 (1971)
R. Cooper,
62) G.O. Pritchard, J. Am. Chem. Soc. 76, 1201 (1954)
J.B. Pyke,
A.F. Trotman -Dickenson
63) J.H. Knox, Trans. Farad. Soc. 55, 937 (1959)
R.L. Nelson,
64) P. Goldfinger, Trans. Farad. Soc. 57, 2210 (1961)
G. Huybrechts,
G. Martens,
65) G.C. Fettis, Canad. J. Chem. 38, 1643 (1960)
J.H. Knox,
A.F. Trotman-Dickenson
66) C. Zetzsch Dissertation Göttingen 1971

67) H.Gg. Wagner, J. Warnatz, C. Zetzsch, Anal. Asoc. Quim. Argentina 59, 169 (1971)

68) J.C. Polanyi, W.H. Wong, J. Chem. Phys. 51, 1439 (1969)

69) M.H. Mok, J.C. Polanyi, J. Chem. Phys. 51, 1451 (1969), 53, 4588 (1970)

70) L.M. Raff J. Chem. Phys. 44, 1202 (1966)

71) J.M. Pearson, Y.T. Lee, J. Chem. Phys. 56, 4658 (1972)

72) H.L. Flores, B.de Darwent, J. Phys.Chem. 73, 2203 (1969)

73) J.A. Franklin, P. Goldfinger, G. Huybrechts, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 72, 173 (1968)

74) P.B. Ayscough, F.S. Dainton, B.F. Fleischfresser, Trans. Farad. Soc. 62, 1838 (1966)

75) J.T. Herron, J.L. Franklin, P. Bradt, Can. J. Chem. 37, 579 (1959)

76) D.R. Safrany, W. Jaster, J. Phys. Chem. 72, 518, 3305 (1968)

77) H. Okabe private Mitteilung 1973

78) K. Hoyermann, H.Gg. Wagner, J. Wolfrum, R. Zellner, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 75, 22 (1971)

79) R. Zellner Diplomarbeit Göttingen 1969 Institut f. physikal. Chemie

80) J. Warnatz, C. Zetzsch, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 75, 1137 (1971)

81) N. Basco, Proc. Roy. Soc. A 283, 302 (1965)

82) G.E. Bullock, R. Cooper, J.C.S.Farad. I. 68, 2175 (1972)

83) W.A. Chupka, M.E. Russell, K. Refaey, J. Chem. Phys. 48, 1518 (1968)

84) W.A. Chupka, M.E. Russell, J. Chem. Phys. 48, 1527 (1968)

85) J.C. Light, Discuss. Farad. Soc. 44, 14 (1967)

86) J. Troe, H.Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. physk. Chem. 71, 937 (1967)

J. Troe, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77, 665 (1973)

87) D. Kley, N. Washida, K.H. Becker, W. Groth, Chem. phys. Lett. 15, 45 (1972)

88) W. Braun, A.M. Bass, D.D. Davis, J.D. Simmons, Proc. Roy. Soc. A 312, 417 (1969)

89) D. Husain, L.J. Kirsch, R.J. Donovan, Trans. Farad. Soc. 67, 2025 (1971)

90) JANAF Thermochemical Tables (1965 und 1971)

91) S.W. Benson, "Thermochemical Kinetics" John Wiley and Sons New York 1968

Lebenslauf

Am 18.02.1946 wurde ich, Helmut Schacke, als Sohn des Prokuristen Julius Schacke und seiner Frau Margarete, geb. Schikorra, in Chemnitz (Sachsen) geboren. 1949 siedelten meine Eltern mit mir in ihre frühere Heimat nach Westdeutschland über, wo wir zunächst in Hemer i. Westf., ab 1950 in Dortmund lebten.

Von 1952 bis 1956 besuchte ich die Klara(-Grund)-Schule in Dortmund. Dann wechselte ich über auf das Dortmunder Humboldt-Gymnasium (math. nat. Zweig), an dem ich im März 1965 die Reifeprüfung bestand. Mit dem Sommersemester 1965 fing ich an der Georg-August-Universität zu Göttingen das Studium der Physik an, das ich nach einem Semester wegen Einberufung zur Bundeswehr unterbrechen mußte.

Nachdem ich meinen 18-monatigen Wehrdienst abgeleistet hatte, nahm ich das Physikstudium 1967 wieder in Göttingen auf und konnte im Frühjahr 1969 das Diplomvorexamen für Physik ablegen. Zum Ende des gleichen Jahres begann ich meine Diplomarbeit "Blitzlichtphotolyse im Strömungssystem - ein Verfahren zur Untersuchung der Geschwindigkeit von Atom- und Radikalreaktionen" unter der Anleitung der Herren Professoren Dr. Dres W. Jost und Dr. H.Gg. Wagner im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen. Im April 1971 schloß ich diese Arbeit mit der Diplomprüfung für Physiker ab.

Im selben Institut befaßte ich mich danach weiterhin mit Radikalreaktionen in der Gasphase, insbesondere mit Reaktionen schwingungsangeregter Teilchen. Im Verlauf dieser Arbeiten entstand die vorliegende Dissertation.